UNTERSUCHUNGEN ZUR FRAGE DER WASSERBINDUNG IN AMORPHEM TITANDIOXID

Inaugural - Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der
Mathematisch - Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Freien Universität
Berlin

vorgelegt von
Erika Sickfeld geb. Heß
aus
Zwickau

1972

UNTERSUCHUNGEN ZUR FRAGE DER WASSERBINDUNG IN AMORPHEM TITANDIOXID

Inaugural - Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der

Mathematisch - Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Freien Universität

Berlin

vorgelegt von

Erika Sickfeld geb. Heß

aus

Zwickau

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

1. Berichter: Prof. Dr. K.F. Jahr

2. Berichter: Prof. Dr. W. Schulze

Tag der mündlichen Prüfung: 18. 12. 1969

Tag der Promotion: 16. FEB. 1970

INHALT

		Seite
1.	EINLEITUNG	1
2.	BISHER DURCHGEFÜHRTE ARBEITEN	6
2.1	Darstellungsmethoden für Titan-IV-Aquoxide	6
2.1.1	Ausgangsverbindungen und Hydrolysebedingungen	6
2.1.2	Trocknungs- und Temperungsbedingungen	8
2.2	Untersuchungsergebnisse an den nach verschiedenen Methoden erhaltenen Titan-IV-Aquoxiden	10
3.	PROBLEMSTELLUNG FÜR DIE VORLIEGENDE ARBEIT	19
4.	TROCKNUNGSVERSUCHE	21
4.1	Ausgangssubstanz	21
4.2	Extraktionsversuche	23
4.2.1	Extraktion mit flussigem Ammoniak	23
4.2.2	Extraktion mit weiteren polaren Lösungsmitteln	26
4.2.3	Extraktion mit unpolaren Lösungsmitteln	29
4.3	Differentialthermoanalytische Untersuchungen	33
5.	HYDROLYSEVERSUCHE	45
5.1	Grundlegende Überlegungen	45
5.2	Hydrolyse mit definierten Mengen Wasser in organischen Lösungsmitteln	46
5.2.1	Verwendung von Äthanol als organischem Lösungsmittel	46
5.2.2	Verwendung von Dioxan als organischem Lösungsmittel	56
5.2.3	Verwendung von Pyridin als organischem Lösungsmittel	59
5.3	Hydrolyse mit feuchtem Stickstoffstrom sowie mit Kristallwasser aus anorganischen Salzen	67
5.4	Hydrolyse in der Kälte mit Wasserüberschuß	70
6.	AUSWERTUNG DER ERGEBNISSE	72
7.	ZUSAMMENFASSUNG	84
8.	ERLÄUTERUNGEN ZUR DURCHFÜHRUNG DER INFRAROT-SPEKTROSKOPISCHEN UNTERSUCHUNGEN	88
8.1	Untersuchungen im mittleren Infrarot - Bereich	88
8.2	Untersuchungen im nahen Infrarot - Bereich	88
	LITERATURVERZEICHNIS	91

1. EINLEITUNG

Bei der Hydrolyse von Verbindungen (z.B. Salzen, Estern, Säurechloriden) einer Reihe von schwachen mehrwertigen Säuren oder Basen entstehen zunächst als höhermolekulare Hydrolyseprodukte Isopolysäuren oder Isopolybasen. Der Kondensationsgrad bzw. das mittlere Molekulargewicht dieser in den hydrolysierenden Lösungen auftretenden Zwischenprodukte ist dabei abhängig von dem durch die jeweilige Protonenkonzentration und die Azidität bzw. Basizität des jeweiligen Metallhydroxids bedingten Gleichgewichtszustand des Säure-Base-Systems.

Wegen der technischen Bedeutung der Hydrolyseprodukte als Zwischenprodukte bei der Herstellung von Rohstoffen für vielfältige Anwendungsbereiche von wissenschaftlicher und wirtschaftlicher Bedeutung gehört das Gebiet der Isopolybasen und Isopolysäuren, vereinfachend ausgedrückt die Systeme Oxid-Wasser, zu den am meisten untersuchten Gebieten der anorganischen Chemie. Als Hinweis auf die Bedeutung dieser Systeme und ihrer Entwässerungsprodukte sei nur kurz erinnert an die Anwendung vieler Oxide als Katalysatoren in der chemischen Industrie zur Herstellung vielfältiger anorganischer und organischer Produkte (z.B. V_2O_5), als Adsorbentien z.B. in der analytischen Chemie bei der Chromatographie oder bei der Reinigung oder Entwässerung von Substanzen (z.B. Al_2O_3, Kieselgele), und besonders als Pigmente bei der Herstellung von Anstrichmitteln (z.B. Fe_2O_3, Cr_2O_3, TiO_2 etc.)

Die Anwendungsmöglichkeiten der Produkte hängen in entscheidender Weise von ihren herstellungsbedingten Eigenschaften

ab. Auf dem Pigmentgebiet spielen hierbei z.B. die Korngröße und die Korngrößenverteilung für die optischen Eigenschaften des Pigments (Deckfähigkeit, Farbstärke) und die anwendungstechnischen Eigenschaften (Bindemittelbedarf etc.) eine besondere Rolle. Auf dem Gebiet der Katalysatoren und der Adsorbentien ist die Aktivität der Materie ganz allgemein abhängig von der Oberflächengröße in m^2/Mol bzw. dem Zerteilungsgrad. Die Aktivität, d.h. der Energieinhalt der Materie wird weiterhin auch noch von Gitterstörungen bestimmt, die ebenfalls durch die Herstellungsbedingungen beeinflußt werden.

Die Hydrolyse von Titan-IV-Verbindungen und die Untersuchung der entstehenden Titandioxidaquatgele, die in der vorliegenden Arbeit behandelt werden, ist aus zwei Hauptgründen von herausragender wissenschaftlicher und technischer Bedeutung:

1. Titandioxid wird sowohl in der Rutil- als auch in der Anatas-Modifikation als Weißpigment zur Herstellung von Anstrichmitteln verwandt. Etwa 40 - 60 % des erzeugten TiO_2 wird von der Anstrichmittelindustrie aufgenommen[1)]. Dort hat es andere Weißpigmente wegen seiner besonders hohen Deckfähigkeit, seiner Ungiftigkeit und Chemikalienbeständigkeit weitgehend verdrängt.
2. Titandioxid-Pigment wird im wesentlichen aus Ilmenit, $FeTiO_3$, durch Aufschluß und Lösung mit Schwefelsäure, Reduktion der Eisensulfate zu leicht hydrolysierbarem Eisen-(II)-sulfat und dessen Abscheidung, sowie durch Hydrolyse des Titansulfats, Abtrennung und Kalzination der Aquatgele gewonnen.

Die Hydrolyse des Titansulfats wird also in technischem Maßstabe durchgeführt, und die erhaltenen Ausbeuten sind daher von wirtschaftlicher Bedeutung. Viele Untersuchungen haben

daher zunächst praktisch nur das Ziel, möglichst günstige Versuchsbedingungen für die technische Gewinnung des Pigments zu finden[2)-11)]. Über den Reaktionsverlauf der Hydrolyse, die Zusammensetzung der bei der Hydrolyse entstehenden Produkte sowie über die Bindungsverhältnisse des Wassers in den primär entstehenden Hydrolyseprodukten sowie den auf unterschiedliche Weise entwässerten Produkten wurden erst später Untersuchungen durchgeführt[12)-16)].

Grundsätzlich gibt es für die Bindung des Wassers an Oxide zwei Möglichkeiten: Das Wasser kann als Konstitutionswasser chemisch oder als Adsorptionswasser bzw. Kapillarwasser physikalisch gebunden sein. Im ersten Fall kann es z.B. als H_2O-Molekel (Oxidhydrat) oder Hydroxid in einem definierten stöchiometrischen Verhältnis innerhalb des Gesamtmoleküls vorkommen; im zweiten Falle ist das Gewichtsverhältnis willkürlich, das Wasser ist frei beweglich (Oxidaquat)[+)].

Die Kenntnis der Bindungsverhältnisse von H_2O und Hydroxidgruppen, die an der Oberfläche sowohl in unterschiedlich getrocknetem, amorphem TiO_2 als auch in den Anatas- und Rutil-Modifikationen chemisorbiert sind, ist von entscheidender Bedeutung für das Verständnis bestimmter physikalischer und chemischer Eigenschaften des Titandioxids. Dieses Verhalten wird außer durch die Größe der Oberfläche auch durch Oberflächenstruktur und Oberflächenfehlordnung bedingt. Außerdem werden die Oberflächenreaktionen durch eine mögliche Volumenfehlordnung beeinflußt. Die Erfahrung zeigt, daß bestimmte Eigenschaften, z.B. Festigkeit, elektrische

[+)] Systematik der Aquoxide s.[17)]

Leitfähigkeit, Farbe bei verschieden hergestellten Kristallindividuen in teilweise erheblicher Breite schwanken können. Diese Eigenschaften sind also besonders "störungsempfindlich", wobei die Schwankungen aus Störungen im Gitteraufbau zu deuten sind. Derartige Störungen sind wahrscheinlich auch Ursache für unterschiedliches photochemisches Verhalten[18] (Vergilbungsneigung, also Lichtechtheit der Pigmente) und unterschiedliches Beständigkeitsverhalten der Pigmente bei der Bewitterung in Anstrichen (z.B. Kreidungstendenz)[19].

Bei Arbeiten im eigenen Hause[18)20)21] wurde in besonderem Maße auch die Bedeutung des auf der Oberfläche von TiO_2 adsorbierten bzw. chemisorbierten Wassers für die photochemische Aktivität von TiO_2 untersucht. So wurde z.B. festgestellt, daß sehr reines, durch Hydrolyse von $Ti(C_2H_5O)_4$ hergestelltes TiO_2.aq nach der Rekristallisation zu Anatas bei Belichtung mit UV-Licht der Wellenlänge 365 nm irreversibel gelb verfärbt wird. Es absorbiert dann im langwelligen Teil der Absorptionskante des TiO_2.aq. Daß die Bildung der farbigen Verbindung an die Gegenwart von leicht beweglichem Oberflächenwasser gebunden ist, wurde dadurch bewiesen, daß durch Abpumpen weitgehend vom adsorbierten Wasser befreite Präparate sich bei Belichtung nur noch wenig verfärben.

Aus den Ergebnissen weiterer Untersuchungen wird auf die Bildung einer der $H_4(TiO_3.O_2.aq)$ ähnlichen Oberflächenverbindung geschlossen. Angaben über die einzelnen Reaktionsschritte sind jedoch noch nicht möglich, insbesondere haben sich Anhaltspunkte für die Anregung der wirksamen Elektronen

aus Volumenfehlstellen nicht ergeben. Die erwähnte Absorptionskante wird daher zunächst nur als Valenzband-Leitungsband-Ubergang der Elektronen im Anatas gedeutet. Die photochemische Aktivität wird dann allein durch den Oberflächenzustand des TiO_2 bestimmt.

Diese Ergebnisse wurden, wie erwähnt, nur an sehr reinem TiO_2.aq erhalten. Die weitere Feststellung, daß die als Acido-Titanperoxid-Komplexbildung gedeutete Reaktion bei der Belichtung durch Fremdanionen blockiert wird, weist auf eine mögliche Beteiligung von Oberflächen-OH an der photochemischen Reaktion hin.

Eine allgemeingültige Aussage ist aber trotzdem noch nicht gesichert. Für die Untersuchung des Problems sind z.B. folgende zwei Möglichkeiten gegeben:

a) Präparative Darstellung von definierten Präparaten mit bestimmtem Wassergehalt, der dann auch gleichzeitig möglicherweise etwas über die Art der Wasserbindung auszusagen gestattet.

b) Untersuchung der Präparate hinsichtlich des Zusammenhangs zwischen dem Gehalt an Hydroxidgruppen und Wasser und ihrem photochemischen Verhalten.

Das letzte wurde bereits in ausführlicherem Umfang durchgeführt[18)20)21)]. Über Versuche, durch die zuerst genannte Methode, die Darstellung definierter Präparate, zu einer Aussage zu gelangen, wird in der vorliegenden Arbeit berichtet.

2. BISHER DURCHGEFÜHRTE ARBEITEN

Die bisher auf dem Gebiet des Systems TiO_2-Wasser durchgeführten Arbeiten lassen erkennen, daß Struktur und Zusammensetzung der dargestellten Produkte und damit ihre Eigenschaften von einer Anzahl von Faktoren abhängen, wobei in erster Linie zu nennen sind:

Art der Ausgangsverbindungen
besondere Hydrolysebedingungen
Trocknungs- und Temperungsbedingungen

Da unterschiedliche und teilweise widersprüchliche Resultate verschiedener Autoren sicherlich auf unterschiedliche und z.T. nicht genau genug protokollierte Darstellungsbedingungen zurückzuführen sind[22], soll nachfolgend zunächst ein kurzer Uberblick über die bisher angewandten Darstellungsmethoden gegeben werden, bevor dann etwas ausführlicher auf die Untersuchungsmethoden und ihre Ergebnisse eingegangen wird.

2.1 Darstellungsmethoden für Titan-IV-Aquoxide

2.1.1 Ausgangsverbindungen und Hydrolysebedingungen

Als Ausgangsverbindungen für die Herstellung von Titan-IV-Aquoxiden dient im technischen Bereich vorwiegend das Titan-IV-sulfat[2)-11)], welches aus verdünnten wäßrigen Lösungen über Titanylsulfat zu Aquatgelen hydrolysiert. Der Hydrolyseverlauf und die Zusammensetzung der Hydrolyseprodukte hängen im wesentlichen von der Titansalz- und Säure-Konzentration ab, wobei die Hydrolyse auch von der Temperatur und der Erhitzungszeit beeinflußt wird. Durch Versetzen der Lösungen mit Keimen des Hydrolyseproduktes kann die Abscheidung des Hydrolysats ebenfalls beträchtlich verändert werden[8)].

Eine geringere technische Bedeutung hat das Titan-IV-chlorid als Ausgangsprodukt für die Herstellung von TiO_2. Für die optimale Hydrolyse des $TiCl_4$ spielt der Zusatz von Keimbildnern offenbar eine noch größere Rolle als beim Titan-IV-sulfat[23)24)]. Andererseits hat die Hydrolyse zur Herstellung von Rutil-Keimen selbst immerhin eine gewisse Bedeutung. BARKSDALE[25)] stellte z.B. sehr wirksame Keime durch Erhitzen verdünnter Lösungen von $TiCl_4$ und Zusatz alkalischer Komponenten (z.B. $Ca(OH)_2$, K_2CO_3, NaOH oder NH_3) her.

Weitere Verbindungen, die zur Hydrolyse benutzt werden, sind z.B. Titan-IV-fluorid-, Titannitrat- und Titansulfidlösungen[25)].

Der Nachteil aller dieser Verfahren liegt darin, daß die Hydrolyseprodukte auch nach sorgfältigstem Waschen mit bidestilliertem Wasser noch adsorbierte Sulfat-, Chlorid- oder Fluorid-Ionen enthalten[26)], welche z.B. die photochemischen Eigenschaften der Hydrolysate entscheidend verändern können.

Fur rein wissenschaftliche Untersuchungen kommen daher eher organische Titanverbindungen, und zwar Alkyltitanate, in Frage.

BISCHOFF und ADKINS[27)] haben Tetramethyl-, -äthyl-,-isopropyl- und -N-butyltitanate hergestellt und auch die Produkte untersucht, die bei der Einwirkung von absolutem Alkohol auf $TiCl_4$ entstehen.

Die organischen Titanate werden alle leicht hydrolysiert, und zwar die Ester der niederen Alkohole leichter als die der höheren. Mit der Hydrolyse von Alkyltitanaten beschäf-

tigten sich z.B. CULLINANE[28] und NESSMEJANOW und BRAININA[29].

2.1.2 Trocknungs- und Temperungsbedingungen

Die bei der Hydrolyse von Titan-IV-Verbindungen zunächst entstehenden Titandioxidaquatgele sind meist röntgenamorph. Es gelingt jedoch auch, durch Anwendung von Kristallkeimen schon bei der Hydrolyse Rutilkristalle zu erhalten[30]. An anderer Stelle wird berichtet[31][32], daß das Titandioxidaquatgel mit einem Wassergehalt von über 30% schon bei 20°C die Anatas- und Brookitmodifikation zu bilden beginnt.

Zur Untersuchung der Bindungsverhältnisse des Wassers in Titanaquoxiden im amorphen Zustand bzw. den verschiedenen Modifikationen ist daher zunächst mit unberechenbaren Veränderungen der primären Hydrolyseprodukte zu rechnen. Nach den Erfahrungen von KÜHNHOLD[31] wird die Kristallisationsneigung des amorphen TiO_2.aq verringert, wenn der kritische Wassergehalt von 30% möglichst rasch unterschritten wird.

Für die Verringerung des Wassergehalts kommen eine Reihe von Trocknungsverfahren in Frage, die nachfolgend aufgeführt werden. Durch diese Verfahren einer möglichst schonenden Entwässerung soll nur das physikalisch festgehaltene, also das an der Oberfläche adsorbierte und in den Hohlräumen des Gels eingeschlossene Wasser entfernt werden, während chemisch gebundenes Wasser nicht angegriffen werden soll.

Bei dem Verfahren des isobaren Abbaus (z.B. im Tensi-Eudiometer) werden bei konstantem Druck (sowohl Normaldruck als auch vermindertem Druck) die Titandioxidaquatgele bei definierten Temperaturen von Raumtemperatur bis zu erhöhten

Temperaturen (300 - 400°C) bis zum Gleichgewichtszustand entwässert. Dieses Verfahren wurde von vielen Autoren angewandt (z.B. von BILTZ und LEHRER[33], CARNELLY und WALKER[34], GUTBIER[35], WEISER und MILLIGAN[36] und GLEMSER[37]). Bei Durchführung der isobaren Entwässerung bis zum Gleichgewichtszustand bei unterschiedlichen Temperaturen und Darstellung des im TiO_2 zurückgebliebenen Wassers in Mol H_2O/Mol TiO_2 in Abhängigkeit von der Entwässerungstemperatur wurden von GUTBIER[35] und WEISER und MILLIGAN[36] kontinuierlich verlaufende Kurven (isobare Abbaukurven) erhalten, aus denen diese Autoren folgerten, daß ein definiertes Titandioxidhydrat nicht existieren könne.

Weiterhin wurden zur Entwässerung von TiO_2.aq Extraktionsverfahren benutzt. SCHWARZ und RICHTER[38] wendeten das zuerst von WILLSTÄTTER und KRAUT[39] eingeführte Aceton als Entwässerungsmittel für TiO_2.aq an, BILTZ und LEHRER[33] benutzten flüssiges Ammoniak als Extraktionsmittel. Beim Aceton-Verfahren werden die Aquatgele durch mehrmaliges Dekantieren mit Aceton und anschließendes Verdrängen des Acetons mit Äther bzw. Petroläther isoliert. Die letzten Ätherreste werden im Vakuum entfernt. Beim Ammoniak-Verfahren, welches gegenüber dem Aceton-Verfahren den Vorteil hat, daß bei sehr niedrigen Temperaturen, also sehr schonend gearbeitet werden kann, wird das Präparat bei der Temperatur der festen Kohlensäure (-79°C) so lange mit verflussigtem Ammoniak extrahiert, bis an das Ammoniak kein Wasser mehr abgegeben wird.

Als weiteres Verfahren ist noch die sog. "Exluanmethode"

nach EBERT[40] zu nennen, bei dem Exluan, d.h. besonders reines Dioxan als Entwässerungsmittel verwendet wird. Man bestimmt hierbei aber nicht, wie bei den anderen Methoden, den restlichen Wassergehalt des behandelten Präparats, sondern man mißt auf dielektrischem Wege die Wasseraufnahme des Dioxans. Für die Entwässerung von TiO_2.aq ist dieses Verfahren aber wohl noch nicht angewandt worden.

Die Kristallstruktur der nach den verschiedenen Darstellungs- und Trocknungsmethoden erhaltenen Produkte hängt u.a. von der Temperatur ab. Aus röntgenamorphem TiO_2 bildet sich in Abhängigkeit von der Temperatur die tetragonale Anatasmodifikation oder ein Gemisch von Anatas mit rhombischem Brookit [32)41)]. Bei einem nicht durch Fremdionen verunreinigten TiO_2 erfolgt diese Umwandlung des röntgenamorphen TiO_2 in Anatas bei einer Temperung im offenen Tiegel bei etwa 200°C, im Bombenrohr schon bei 100°C. Bei weiterem Erhitzen wandelt sich die Anatasmodifikation zwischen 620°C und 700°C in Rutil um[42].

2.2 Untersuchungsergebnisse an den nach verschiedenen Methoden erhaltenen Titan-IV-Aquoxiden

Bei der Untersuchung der Titan-IV-Aquoxide werden zur Deutung des Bindungsmechanismus des Wassers von den verschiedenen Autoren neben der analytischen Ermittlung des bei den verschiedenen Trocknungsmethoden verbliebenen Restwassergehaltes durch Bestimmung des Gluhrückstandes folgende Methoden herangezogen:

a) Interpretation der isobaren Abbaukurven
b) röntgenographische Untersuchungen
c) osmotische und kalorimetrische Untersuchungen

d) dielektrische Messungen
e) IR-spektroskopische Untersuchungen
f) Isotopenmethoden

Die Ergebnisse und Aussagen sind äußerst unterschiedlich. In ersten Literaturangaben[43] über den Wassergehalt von frisch gefällten und getrockneten Titandioxidaquatgelen (auch "Titansäuren" genannt) schwanken die berichteten Wasserwerte zwischen 18% und 39%; dementsprechend wechseln die von den verschiedenen Autoren angenommenen stöchiometrischen Zusammensetzungen zwischen

$$TiO_2.H_2O, \quad TiO_2.2H_2O, \quad 2TiO_2.H_2O, \quad 3TiO_2.H_2O$$

wobei also vorausgesetzt wird, daß es sich um definierte Titansäuren oder Hydrate handelt.

Später berichten noch einmal SCHWARZ und RICHTER[38] von einem Hydrolysepräparat aus $TiCl_4$, das nach der Aceton-Entwässerung einen Restwassergehalt von 32,4 und 32,5% hatte, ein Wert, der dem Wert für "Orthotitansäure", $TiO_2.2H_2O$ (31,0%) nahe kommt.

Dagegen zeigten GUTBIER und Mitarbeiter[35], die im übrigen viel zur Untersuchung der Natur des Systems TiO_2-Wasser beigetragen haben, eindeutig aus dem kontinuierlichen Verlauf isobarer Abbaukurven von 6 Präparaten, die durch Hydrolyse von $TiCl_4$ unter verschiedenen Bedingungen bzw. durch Alterung der primären Hydrolyseprodukte hergestellt worden waren, daß stabile, definierte Hydrate des TiO_2 nicht bestehen können. Da auch in Röntgendiagrammen keine eigentlichen Linien eines eventuell vorhandenen Hydrates auftraten, betrachteten sie das Wasser als "osmotisch" gebunden.

Durch WEISER und MILLIGAN[36] wurden diese Ergebnisse weitgehend bestätigt. Auch diese Autoren erhielten kontinuierlich verlaufende Dehydratationsisobaren. Im übrigen ergaben die röntgenographischen Untersuchungen auch hier wie bei GUTBIER je nach den Herstellungsbedingungen nur die Anwesenheit röntgenamorpher Verbindungen oder der Anatas- bzw. Rutil-Modifikation.

Bei der Entwässerung von TiO_2.aq nach der Ammoniak-Methode fanden BILTZ und LEHRER[33] zwar, daß die Molsummen aus Restwasser und zurückgebliebenem Ammoniak ziemlich konstant zwischen 1,01 und 1,17 Molen je Mol TiO_2 betrugen, jedoch ließ auch hier der isotherme Abbau der Ammoniak-Extraktionspräparate bei -79°C nicht auf die Bildung stabiler Ammoniakate und dementsprechend auch nicht auf die Bildung stabiler Hydrate schließen.

Auch die Ergebnisse von zwei weiteren Untersuchungsmethoden lieferten keinen Hinweis auf die Existenz definierter Hydratwasserstufen: Die von BRUSILOWSKII und BOGULAWSKAJA[44] angewandte Entwässerungsmethode von VAN BEMMELEN[45], bei der man das zu untersuchende Präparat in einen Raum von konstantem und bekanntem Wasserdampfdruck (mit Schwefelsäure-Wassermischungen erzeugt) bringt und nacheinander bei immer höheren definierten Temperaturen nach Einstellung des jeweiligen Gleichgewichtszustandes den Restwassergehalt feststellt, ergab kontinuierlich verlaufende Abbaukurven.

Die von FRICKE und SCHRÖDER[46] angewandte HAHN'sche Emaniermethode, bei der z.B. Radiothor in praktisch gewichtsloser Menge beim Ausfällen des zu untersuchenden Stoffes auf

dessen Oberfläche fein verteilt angelagert wird und das Emaniervermögen der Präparate, d.h. das Verhältnis der beim Erhitzen mit der Entwässerung frei werdenden Emanation zu der insgesamt gebildeten Emanation in Abhängigkeit von der Erhitzungstemperatur verfolgt wird, ließ ebenfalls nur Rückschlüsse in der Weise zu, daß das Wasser in den Titandioxidaquatgelen adsorptiv gebunden sein mußte.

FRICKE[47] und später GLEMSER[37], der eine sehr übersichtliche und ausführliche Tabelle nach BÜLL[48] über die verschiedenen Wasserbindungsarten zitiert, nahmen zur Interpretation der isobaren Abbaukurven Stellung. Sie weisen darauf hin, daß trotz des kontinuierlichen Verlaufs derartiger Kurven nicht unbedingt gefolgert werden kann, daß das Wasser im System TiO_2-Wasser und in anderen ähnlichen Oxid-Wasser-Systemen nur aus kontinuierlich festgehaltenem Wasser bestehen muß, wozu BÜLL[48] Wasser zählt, das entweder beweglich in Gerüstzwischenräumen als sog. "Kapillarwasser" oder in Gitterinnenräumen als osmotisches Wasser oder ortsfest als Hydratationswasser an Ionen, Molekülen, Körperaußenflächen oder im Innern von Kolloiden z.T. als eigentliches Hydratationswasser z.T. adsorptiv gebunden ist. Vielmehr wäre es auch denkbar, daß neben dem kontinuierlich gebundenen Wasser auch noch diskontinuierlich gebundenes Wasser enthalten ist, wozu nach der Definition von BÜLL Konstitutionswasser (Hydroxidwasser als OH-Gruppen) und Hydratwasser im Innern von Kristallen zu rechnen sind.

Zur Interpretation isobarer Abbaukurven stellten HÜTTIG et al.[49] osmotische und kalorische Untersuchungen an. Für

eine größere Anzahl von Metalloxidhydraten zeigten sie, daß sich vielfach innerhalb weiter Gebiete und mit hinreichender Näherung die Abhängigkeit des Wasserdampfdrucks p des Oxidhydrates von der Anzahl Mole N pro Mol Metalloxid durch eine Beziehung $\ln \frac{p}{p_o} = \frac{k}{N}$ darstellen ließ, wobei p_o den Wasserdampfdruck des reinen Wassers bei der gleichen Temperatur darstellte, k eine individuelle Konstante mit einem Wert zwischen 3 und 4. Unter der Annahme, daß 1. die Veränderung des Dampfdrucks eines Oxidhydrates gegenüber dem des freien Wassers mit einem erhöhten Druck zusammenhängt, unter dem die Moleküle innerhalb des Gels stehen, daß 2. die diesen Binnendruck hervorrufenden Kräfte osmotischer Natur sind, daß 3. diese Druckkräfte sich in erster Linie auf die verbliebenen Wassermoleküle im Gel (nicht auf die Metalloxidmoleküle) auswirken werden, daß 4. das bei der Entwässerung noch zurückgebliebene Wasser insgesamt unter einem um so größeren Druck stehen wird, je weiter die Entwässerung fortgeschritten ist, und daß 5. die spezifische Wärme des Wassers um so kleiner ist, je größer der auf ihm lastende Druck ist, folgern HÜTTIG und Mitarbeiter, daß es für die Beziehung zwischen der spezifischen Wärme c_o bzw. c und dem Wassergehalt einen ähnlichen Zusammenhang geben müßte wie zwischen dem Dampfdruck und dem Wassergehalt, entsprechend $\ln \frac{c}{c_o} = \frac{k'}{N}$. Bei den Systemen ZrO_2/H_2O, ThO_2/H_2O und SnO_2/H_2O konnten sie diesen Zusammenhang auch nachweisen und daraus auf eine osmotische Bindung des Wassers entsprechend der Definition von BÜLL schließen. Beim System TiO_2/H_2O zeigten sich jedoch große systematische Abweichungen zwi-

schen berechneten und beobachteten Molwärmen, woraus diese Autoren auf eine noch lockerere, kapillare Bindung des Wassers schlossen, weil nach der Kapillaritätstheorie in Kapillaren befindliches Wasser kaum eine wesentlich andere spezifische Wärme als das freie Wasser annehmen könne.

Auch diese Überlegungen und Ergebnisse führen jedoch insofern nicht weiter, als sie keinen Beweis für das Nichtvorhandensein von diskontinuierlich, ortsfest gebundenem Wasser darstellen können.

Erst GLEMSER[37] wies durch dielektrische Messungen nach, daß neben dem kontinuierlich gebundenen Wasser noch ein geringer Rest ortsfest als Hydroxid gebunden sein mußte. Bei der dielektrischen Methode zur Bestimmung des beweglichen Wassers wird die Dielektrizitätskonstante (DK) der Präparate in Paraffinöl von Zimmertemperatur abwärts bis etwa -50°C gemessen. Bei Anwesenheit beweglichen Wassers zeigen die erhaltenen Kurven mit abnehmender Temperatur ein Abnehmen der DK, bei Anwesenheit nicht beweglichen Wassers entspricht die Neigung der DK-Kurven genau der des Kondensators ohne Substanz[50] (Kondensatorgang). Die entsprechenden Ergebnisse erhielt GLEMSER an Titandioxidaquatgelen, die er durch Hydrolyse von Kaliumtitanfluorid mit halbkonzentriertem Ammoniak in der Siedehitze bzw. mit 2n - NaOH bei +5°C erhalten hatte. Im ersten Fall war die Anatas-Modifikation entstanden, im zweiten Fall röntgenamorphes TiO_2.aq. Diese Präparate, die nach 2tägiger Trocknung bei +60°C bzw. Lufttrocknung in dünner Schicht noch 19,7 bzw. 27,4 % Restwasser enthielten, hatten nach 3 Stunden Trocknung bei 230°C bzw.

6 Stunden Trocknung bei 220°C nur noch 3,11% bzw. 1,74% Restwassergehalt, der von GLEMSER auf Grund der dem Kondensatorgang entsprechenden Verlauf der DK-Kurven dieser Präparate als ortsfest gebunden angesehen wird. Demnach ist auch zu folgern, daß der Anteil des ortsfest gebundenen Wassers von den Herstellungsbedingungen abhängig ist. Möglicherweise besitzt ein unter sehr schonenden Bedingungen dargestelltes TiO_2.aq einen größeren Anteil an Hydroxidgruppen als bei diesen früheren Untersuchungen festgestellt wurde.

Durch spätere Messungen der kernmagnetischen Resonanz wurden die Ergebnisse der dielektrischen Messungen von GLEMSER und KROON[51)52)] bestätigt.

Bei IR-spektroskopischen Untersuchungen an Anatas und Rutil stellte YATES[53)] fest, daß Anatas und Rutil, die bei 150°C und 10^{-5}mm Hg getrocknet worden waren, noch adsorbiertes Wasser enthielten, während nach der Trocknung bei 350°C und 10^{-5}mm Hg nur noch Hydroxidgruppen nachgewiesen werden konnten.

Auch die Ergebnisse der IR-Analysen von LEWIS und PARFITT[54)] deuten darauf hin, daß auf hochreinem Rutil nach Evakuieren bei 100°C noch isolierte OH-Gruppen vorhanden sind.

Die Existenz von OH-Gruppen auf der TiO_2-Oberfläche wurde weiter gestützt durch Ergebnisse von WINTER[55)], der zeigte, daß zwischen 20°C und 400°C ein O - Austausch zwischen dem Sauerstoff im TiO_2 und dem in $H_2{}^{18}O$ auftritt.

BOEHM und HERRMANN[56)] wiesen OH-Gruppen auf der Oberfläche von feinverteiltem Anatas durch Deuterium-Austausch, Acety-

lierung und Reaktion mit $SOCl_2$ nach, deren Bildung sie auf Wasseradsorption und anschließende Einstellung eines stabileren Zustandes mit besserem Ladungsausgleich durch Übergang eines Protons von der jeweiligen Wassermolekel zum benachbarten O_2^--Ion an der Spaltfläche des Anatasgitters zurückführen. Nach der Entgasung bei 150°C wurden etwa 4,9 OH-Gruppen je 100 $Å^2$ gefunden gegenüber einer für eine vollständig hydroxylierte Oberfläche abgeschätzten Menge von 12 - 14 OH-Gruppen je 100 $Å^2$. Der thermische Abbau der OH-Gruppenbelegung begann unterhalb 200°C und war bei 550°C vollständig. Bei der Einwirkung von H_2O-Dampf wurde nur die Hälfte der ursprünglich vorhandenen OH-Gruppen zurückgebildet, unter flüssigem Wasser wurde die Oberfläche vollständig rehydroxyliert.

KÜHNHOLD[57] untersuchte IR-spektroskopisch durch Hydrolyse von Titansäuretetraäthylester hergestelltes, anionenfreies, röntgenamorphes TiO_2, das zur photochemischen Reaktion befähigt war. Die Ergebnisse stimmen mit denen anderer Autoren darin überein, daß die Bindung des Wassers im TiO_2 bis auf einen nicht mit Sicherheit auszuschließenden Anteil an Hydroxidgruppen als adsorptiv gebunden zu beschreiben ist.

Abschließend ist zu bemerken, daß eine Unterscheidung zwischen dem Vorhandensein adsorptiv gebundenen Wassers oder von Hydroxidgruppen möglicherweise nicht unabhängig von der Zeit, d.h. der Alterung des Präparates getroffen werden kann. Schon bei Zimmertemperatur verändern sich, wie erwähnt, die ursprünglich amorphen Präparate durch Alterung bis zur Rekristallisation als Anatas[18]. Weiterhin können

nach Erwägungen von FREUND[58] in einer Notiz über die Entwässerung von Hydroxiden benachbarte OH-Gruppen miteinander unter Bildung von H_2O reagieren, das aus dem Gitterverband herausdiffundiert.

$$[OH^-] + [OH^-] \rightarrow [H_2O] + [O^{2-}]$$

Die Reaktion kommt zum Stillstand, wenn alle vorhandenen, direkt benachbarten OH-Gruppen reagiert haben. Da dies bei einem statistischen Reaktionsablauf nicht alle vorhandenen OH-Gruppen sein können, weil stets einige OH-Gruppen isoliert zurückbleiben, kann die isotherme Entwässerung eines solchen Systems nicht vollständig sein.

Diese letzten Überlegungen wurden eine Bestätigung und Erklärung der Ergebnisse von GLEMSER[50] geben, wonach die Menge der festgestellten, ortsfest gebundenen OH-Gruppen offenbar auch von den Herstellungsbedingungen abhängig ist. Bei allem aber ist zu berücksichtigen, daß beim kristallinen Produkt andere Verhältnisse als beim amorphen vorliegen. Das kristallisierte Produkt enthält das Restwasser praktisch nur an der Oberfläche oder allenfalls teilweise in Gitterleerstellen, während beim amorphen Produkt die gesamte innere Oberfläche (als Kapillaren) hinzukommt.

3. PROBLEMSTELLUNG FÜR DIE VORLIEGENDE ARBEIT

Da die bisher durchgefuhrten Arbeiten keine endgültigen Aufschlüsse darüber erbracht hatten, in welchem Umfang chemisch gebundenes Wasser in Form von Hydroxidgruppen in röntgenamorphem TiO_2 neben adsorptiv gebundenem Wasser vorhanden sein kann, sollte in der vorliegenden Untersuchung durch Veränderung der Trocknungs- und Hydrolysebedingungen, z. T. auch durch Nacharbeitung schon in der Literatur beschriebener Darstellungs- und Trocknungsverfahren, festgestellt werden, in welchem Maße adsorptiv gebundenes Wasser aus einem definierten, röntgenamorphen Titandioxidaquatgel (TiO_2.aq) entfernt werden kann, ohne daß es zu einer Kristallisation zu Anatas kommt.

Bei den bisherigen Darstellungsbedingungen für TiO_2.aq wurde stets mit einem Überschuß an Hydrolysemittel gearbeitet. Dabei wurden entsprechende wasser- und fremdstoffhaltige Produkte erhalten, die durch die beschriebenen Methoden gereinigt und entwässert wurden. Es sollte daher in weiteren Versuchen festgestellt werden, ob nicht durch molare Dosierung des Hydrolysemittels in einem für die Hydrolyse inerten Lösungsmittel von vornherein ein Hydrolysat erhalten werden kann, das zwar einerseits vollkommen hydrolysiert ist, aber andererseits infolge der genauen Dosierung des Hydrolysemittels unter den angewandten Hydrolysebedingungen noch kein adsorptiv gebundenes Wasser enthält, sondern in dem vielmehr nur Hydroxidgruppen nachweisbar sind.

Zur Unterscheidung zwischen chemisch und adsorptiv gebundenem Wasser sollte vorzugsweise die Infrarot-Spektroskopie

im mittleren IR-Bereich (MIR) sowie die Spektroskopie im nahen Infrarot (NIR) benutzt werden.

Bei der Durchführung dieser Arbeiten konnte auf Grund der bisher vorliegenden Untersuchungsergebnisse vorausgesetzt werden, daß im röntgenamorphen TiO_2 in der Hauptsache adsorptiv gebundenes Wasser vorhanden ist, daß jedoch auch noch ein gewisser Anteil chemisch in Form von Hydroxidgruppen gebundenen Wassers anwesend sein muß, wobei die Höhe dieses Anteils von den besonderen Darstellungs- und Lagerungsbedingungen abhängig ist. Ziel der vorliegenden Arbeit war der Nachweis für diese Prämissen durch Anwendung verschiedener Darstellungsbedingungen:

a) Extraktion amorphen Titandioxids mit flüssigem Ammoniak und weiteren polaren Lösungsmitteln (Pyridin, Aceton, Dioxan, Äthanol) sowie unpolaren Lösungsmitteln (Benzol und Petroläther),

b) Hydrolyse von $Ti(OC_2H_5)_4$ mit definierten Wassermengen in organischen Lösungsmitteln (Äthanol, Dioxan und Pyridin), mit feuchtem Stickstoff sowie in der Kälte mit Wasserüberschuß und mit dem Kristallwasser anorganischer Salze in Äthanol.

Zur Charakterisierung strukturspezifischer Eigenschaften der erhaltenen Produkte wurden röntgenanalytische Untersuchungen, z.T. auch differentialthermoanalytische Untersuchungen herangezogen, weiterhin, wie schon oben erwähnt, Untersuchungen im mittleren und nahen Infrarot.

4. TROCKNUNGSVERSUCHE

4.1 Ausgangssubstanz

Von früheren Versuchen und aus der Literatur war bekannt, daß das Ergebnis von Trocknungsversuchen nicht nur von den spezifischen Trocknungsbedingungen selbst, sondern entscheidend auch vom jeweiligen Zustand der Ausgangssubstanz abhängt. Um reproduzierbare und vergleichbare Ergebnisse zu erhalten, wurde daher für alle nachfolgend beschriebenen Trocknungsversuche das gleiche, im Vorrat hergestellte und vorgetrocknete TiO_2.aq benutzt, das durch Hydrolyse von Titansäuretetraäthylester erhalten wurde.

Der Titansäuretetraäthylester wurde nach einer etwas abgewandelten Vorschrift von CULLINANE[59] dargestellt:

Zu 1700 ml 99,9%igem Äthanol in einem Rundkolben wurden während einer Stunde unter Rühren bei einer Temperatur von 20°C bis 30°C 200 ml $TiCl_4$ zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde eine weitere Stunde lang gerührt unter Durchleitung von Stickstoff, der über Natronkalk und KOH getrocknet war. Dann wurde 16 Stunden lang getrocknetes Ammoniak eingeleitet, wobei die Reaktionsmischung zur Abführung der Neutralisationswärme in eine Eis-Kochsalz-Mischung eingestellt wurde. Nach Beendigung der Neutralisation wurde die Reaktionsmischung durch Abfritten vom ausgeschiedenen NH_4Cl getrennt und anschließend der größte Teil des nicht zur Veresterung verbrauchten Äthanols abdestilliert.

Es wurden insgesamt 4 Ansätze dieser Reaktionsmischung hergestellt und zusammengegeben. Nach nochmaligem Stehen über Nacht im Kühlschrank wurde die Lösung vom erneut ausgefallenen NH_4Cl abdekantiert, der noch vorhandene, nicht umgesetzte Alkohol abdestilliert und der Titansäuretetraäthylester fraktioniert. Um das noch in Spuren im Ester enthaltene $TiCl_4$ zu entfernen, wurde der Ester mit einer Lösung von 1,95 g Na in 300 ml Äthanol versetzt. Anschließend wurde das Äthanol wieder abdestilliert und der Ester fraktioniert.

Die Hydrolyse des Titansäuretetraäthylesters wurde folgendermaßen durchgeführt:

930 g Ester wurden in 6 l Äthanol gelöst und aus einem Tropftrichter im Laufe von etwa einer Stunde zu etwa 20 l bidest. Wasser in einem großen Hydrolysiergefäß unter kräftigem Rühren zugetropft. Das hydrolysierte TiO_2.aq wurde dann so lange dekantierend gewaschen, bis sich im Waschwasser kein

Äthanol mehr nachweisen ließ. Zur Entfernung der Hauptmenge des Wassers wurde das TiO_2 abzentrifugiert und anschließend in einer elektrischen Gefriertrocknung vorgetrocknet (etwa 50°C am beheizten Boden, 20°C innerhalb des Trockengutes bei 10 bis 20 mm Hg). Zuletzt wurde das TiO_2.aq durch mehrstündige Aufbewahrung im Vakuum über P_2O_5 bei Raumtemperatur weitergetrocknet.

Das auf diese Weise erhaltene Ausgangsprodukt für die weiteren Versuche hatte nach dem Ergebnis der Gluhverlust-Bestimmung einen Wassergehalt von 13,5%, was einer Formel des erhaltenen TiO_2.aq von TiO_2. 0,7 H_2O entsprechen würde.

Im Hinblick auf die Stabilität der Struktur der auf diese Weise erhaltenen Ausgangssubstanz war zunächst lediglich wichtig, daß der Wassergehalt bei der Vortrocknung unter 30% gebracht wurde. Nach Ergebnissen z.B. von HARRIS und WHITAKER[60] altern nämlich die wie beschrieben hergestellten Titandioxidaquatgele anfänglich schon während des Zentrifugierens schnell und werden erst durch den Trocknungsprozess stabilisiert. Trotz der uber Monate hinaus beobachteten Stabilität der Oberflächeneigenschaften, insbesondere der Oberflächengröße, wurde jedoch eine weitere Art der Alterung in Form eines Anwachsens der Porenradien beobachtet, wenn das Gel in Kontakt mit Mutterflüssigkeit steht. Die genannten Autoren führen das auf eine Vervollkommnung der Oberfläche der anfänglich unregelmäßigen Poren durch einen Prozess alternierender Lösung und Rekristallisation zurück. Nach Erfahrungen im eigenen Hause kann dieser Prozess der Alterung nicht eintreten, wenn der Wassergehalt des Gels entweder auf einen Gehalt <30% gebracht worden ist oder die Präparate bei tieferen Temperaturen, unter 0°C, gelagert werden.

Bei der mehrmonatigen Lagerung der Ausgangssubstanz änderte sich deren Wassergehalt nur unwesentlich.

4.2 Extraktionsversuche

4.2.1 Extraktion mit flüssigem Ammoniak

Für die Extraktionsversuche mit flussigem Ammoniak wurde die in Abb. 1 dargestellte Apparatur benutzt.

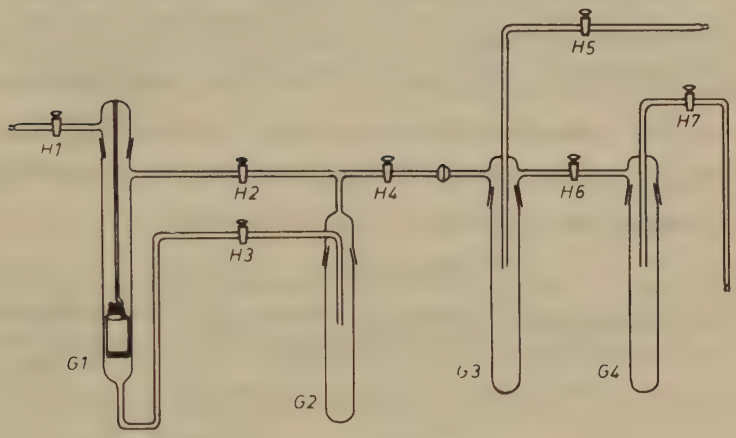


Abb. 1 : Apparatur für die Extraktionsversuche mit flüssigem Ammoniak

In das Frittengläschen wurde die Ausgangssubstanz eingefüllt und die Fritte in das Gefäß G 1 eingehängt. Die Apparatur war schon vorher mit getrocknetem Stickstoff gefüllt worden. Weiterhin wurde in die Kuhlfalle G 3, die mit einer Aceton-Trockeneis-Mischung auf etwa -30°C gekühlt war, ein Stück Natriummetall gegeben, die Apparatur geschlossen, wieder evakuiert und mit getrocknetem Stickstoff nachgefüllt.

Über den Hahn H 5 wurde dann uber KOH getrocknetes Ammoniak auf das Natrium geleitet und kondensiert. Die Apparatur blieb dabei nach außen über die Hähne H 6 und H 7 geöffnet. Das Natrium diente zur weiteren Trocknung des flüssigen Ammoniaks. Nach Schließen der Hähne H 6 und H 7 wurde das Ammoniak von Gefäß G 3 nach Gefäß G 1 durch Entfernung des Kuhlmittels von G 3 und Kuhlung des Gefäßes G 1 auf etwa -75°C mit Aceton-Trockeneis überdestilliert. Dabei waren die Hähne H 2, H 3 und H 4 geöffnet. Durch alternierende Temperaturerhöhung und Temperatursenkung im Gefäß G 1 wurde das flüssige Ammoniak teilweise zum Sieden und zur Wieder-

kondensation gebracht, um eine gute Durchmischung des TiO_2.aq mit Ammoniak zu erreichen. Anschließend wurde das flüssige Ammoniak nach Öffnen des Hahnes H 3 nach Gefäß G 2 abgesaugt. Dabei wurde dieses Gefäß G 2 auf etwa -75°C gekühlt, während von G 1 die Kühlung entfernt wurde. Das TiO_2.aq in G 1 wurde sodann nach dem Absaugen des Ammoniaks zwei Stunden lang evakuiert.

Der Vorgang des Ammoniak-Trocknens mit Na, anschließendem Überdestillieren zum TiO_2, Extraktion des TiO_2 und Absaugen des Ammoniaks wurde mehrere Tage lang meist täglich einmal wiederholt, wobei das TiO_2.aq immer in der Apparatur verblieb. Am Schluß wurde alles Ammoniak aus der Apparatur entfernt und das TiO_2.aq mit einer Ölpumpe trockengesaugt. Nachdem die Apparatur wieder mit getrocknetem Stickstoff gefüllt war, wurde das Extraktionsprodukt im Frittengläschen herausgenommen und sofort in einem Wägeglas verschlossen aufbewahrt. Die Substanz roch noch schwach nach Ammoniak.

Die Extraktionsversuche wurden zunächst dreimal drei bzw. vier Tage lang durchgeführt. Die Ergebnisse der Glühverlustbestimmungen sind der Tabelle 1 zu entnehmen.

Tabelle 1

Probe Nr.	Extraktionszeit (Tage)	zusätzliche Nachbehandlung	Glühverlust (%)	Mole H_2O bezogen auf 1 Mol TiO_2	Mole NH_3 bezogen auf 1 Mol TiO_2
1	3	keine	12,5	0,32	0,33
2	4	keine	11,1	nicht bestimmt	
3	4	keine	12,2	nicht bestimmt	
3a	8	keine	11,3	0,26	0,32
3b	8	9 Tage im Vakuum über P_2O_5 bei Raumtemp.	9,3	nicht bestimmt	
3c	8	30 Tage wie 3b	9,3	nicht bestimmt	
3d	8	8 Std. im Vakuum über P_2O_5 bei 75°C	8,6	0,26	0,16
2a	4	12 Std. wie 3d	8,2	nicht bestimmt	

Es ist zu erkennen, daß die Glühverluste bei allen drei Proben ziemlich gleich waren; sie lagen zwischen 11,1% und 12,5%.

Das MIR-Spektrum (zur Aufnahmetechnik s. Punkt 8) zeigte

neben der ν OH-Valenzbande bei 3180 cm^{-1} und der δ H_2O-Deformationsbande bei 1625 cm^{-1} u.a. noch δ NH_4 - Deformationsbanden bei 1700 cm^{-1} und 1403 cm^{-1}, so daß also feststeht, daß ein Teil des im TiO_2.aq adsorptiv gebundenen Wassers durch Ammoniak ersetzt wurde. Ähnliches wurde bereits durch BILTZ und LEHRER[33] festgestellt.

Zur Untersuchung des Ammoniakgehaltes wurden an der drei Tage lang mit Ammoniak extrahierten Probe 1 (vgl. Tabelle 1) Stickstoffbestimmungen nach Kjeldahl durchgeführt. Dabei zeigte es sich, daß Wasser und Ammoniak in der Probe 1 in etwa äquimolekularen Mengen vorhanden waren.

Zur Feststellung, ob bei einer weiteren Behandlung mit Ammoniak ein noch gößerer Teil als etwa die Hälfte des ursprünglich vorhanden gewesenen Wassers entfernt werden könnte, wurde in einem Zusatzversuch die Probe 3 weitere vier Tage lang mit flüssigem Ammoniak extrahiert. Dabei ergab sich jedoch nur eine unwesentliche weitere Senkung des Wassergehaltes von 0,32 Molen je Mol TiO_2 auf 0,26 Mole je Mol TiO_2 (Probe 3a, Tabelle 1), während der primär festgehaltene Ammoniakanteil kaum verändert war.

Das Auftreten der δ NH_4- Deformationsbanden im MIR-Spektrum sowie der nahezu äquimolekulare Gehalt an H_2O und NH_3 legt die Vermutung nahe, daß sich das Ammoniak an das im TiO_2.aq verbliebene Wasser unter Bildung von Ammonium-Ionen angelagert hat, und daß eine weitere Entfernung von Wasser mindestens durch Extraktion mit Ammoniak nicht mehr möglich ist. Hierauf deuten neben den später beschriebenen Versuchen weitere Versuche zur Entfernung des Ammoniaks aus Probe 3a

durch bis zu 30 tägigem Evakuieren im Vakuumtrockenschrank über P_2O_5 bei Raumtemperatur (Ergebnisse s. Tabelle 1) sowie durch achtstündiges Erhitzen im Vakuumtrockenschrank über P_2O_5 bei 75°C hin. Dieses zuletzt genannte Vorgehen erbrachte eine Senkung des Ammoniakgehaltes um 50% von 0,32 Molen je Mol TiO_2 auf 0,16 Mole je Mol TiO_2, jedoch blieb der Wassergehalt mit 0,26 Molen je Mol TiO_2 unverändert (Probe 3d, Tabelle 1). Offensichtlich ist das Ammoniak noch lockerer gebunden als das Wasser.

Durch Röntgenaufnahmen wurde festgestellt, daß das TiO_2.aq nach dem Erhitzen unverändert amorph geblieben war.

4.2.2 Extraktion mit weiteren polaren Lösungsmitteln

Als weitere polare Lösungsmittel wurden Pyridin, Aceton, Dioxan und Äthanol benutzt. Alle Lösungsmittel wurden nach bekannten Methoden scharf getrocknet: Pyridin durch Aufbewahrung über BaO und anschließende Fraktionierung über KOH, Aceton durch Lagerung und Fraktionierung über K_2CO_3, Dioxan durch Trocknung und Fraktionierung über Natrium und Äthanol durch Kochen mit Magnesiumspänen und Jod und anschließende Fraktionierung.

Für die Extraktionsversuche wurde nahezu die gleiche schon in Abb. 1 dargestellte Apparatur benutzt, in der lediglich die kleine Glasfritte im Gefäß G 1 durch ein längeres Frittengefäß ersetzt war, s. Abb. 2. Die Extraktionsversuche wurden folgendermaßen durchgeführt:

Etwa 2 g gesiebte Ausgangssubstanz wurden mit etwa 200 ml des entsprechenden Extraktionsmittels versetzt in eine Druckflasche gefüllt und mehrere Stunden auf einer Schüttelmaschine geschüttelt. Danach wurde die entstandene Suspen-

sion auf die Fritte in der Vakuumapparatur (s. Abb. 1 und 2), die vorher mehrmals evakuiert und mit getrocknetem Stickstoff gefüllt worden war, gegeben und das Extraktionsmittel mit Hilfe einer Olpumpe vom TiO_2.aq abgesaugt. Durch Öffnen der Hähne H 3, H 4, H 6 und H 7 und Kuhlen der Gefäße G 2, G 3 und G 4 mit Aceton und Trockeneis bzw. mit flüssigem Stickstoff wurde das Extraktionsmittel durch die Fritte zunächst nach unten gesaugt und in der Kühlfalle G 2 gesammelt. Bei geschlossenen Hähnen H 2 und H 3 konnte das Gefäß G 2 über die Hähne H 4 und H 5 mit einem über KOH getrockneten Stickstoffstrom gefüllt und öfter ausgewechselt werden. Die Gefäße G 3 und G 4 wurden ebenfalls gekühlt, um eine möglichst weitgehende Kondensation des organischen Lösungsmittels zu erreichen und um die an das Gefäß G 4 angeschlossene Olpumpe vor einer Verunreinigung durch Spuren der Lösungsmittel zu schützen.

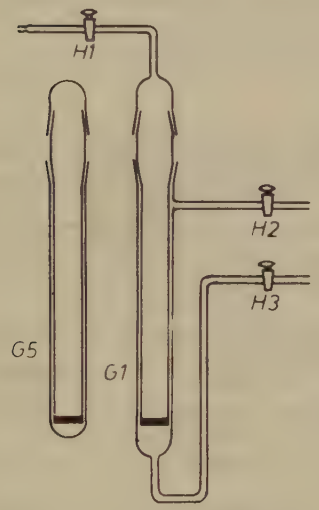


Abb. 2: Ausschnitt aus der Apparatur für die Extraktionsversuche mit organischen Losungsmitteln (übriger Teil s. Abb. 1)

Nachdem das TiO_2 auf der Fritte bis zur Trockene gebracht war, wurde noch einige weitere Stunden evakuiert, um es bis zur Gewichtskonstanz von anhaftendem Extraktionsmittel zu trennen. Danach wurde das Gefäß G 1 über den Hahn H 1 mit über KOH getrocknetem Stickstoff gefüllt und die Fritte aus dem Gefäß G 1 in das Gefäß G 5 gebracht, das ebenfalls mit getrocknetem Stickstoff gefüllt war. Das Gefäß G 5 wurde sofort mit einem Glasstopfen verschlossen und in eine Trockenbox gebracht, in der dann auch das TiO_2.aq für alle weiteren Untersuchungen umgefüllt wurde.

Außer den Gluhverlustbestimmungen wurden alle Proben MIR-spektroskopisch untersucht. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in der Tabelle 2 aufgefuhrt.

Bei den Extraktionsversuchen mit allen polaren organischen Lösungsmitteln war, wie aus Tabelle 2 hervorgeht, eine Zunahme der Glühverluste festzustellen, die ganz offensichtlich auf einen teilweisen Austausch des ursprünglich ad-

sorptiv gebundenen Wassers durch die höhermolekularen organischen Lösungsmittel zurückzuführen ist, wobei diese adsorbierten Lösungsmittel auch durch längeres Evakuieren nicht mehr entfernt werden konnten. Auffällig war, daß bis auf den Glühverlust bei der mit Äthanol extrahierten Probe alle Glühverluste zwischen 20% und 22% lagen.

Tabelle 2

Probe Nr.	Extraktionsmittel und -zeit	Aussehen und Geruch der Probe	Ergebnis des MIR-Spektrogramms	Glühverlust (%)
4	Pyridin	weiß, Geruch nach Pyridin stark	Anwesenheit von H_2O und Pyridin	22,1
5a	Aceton, 6 Std.	bräunlich-rosa, geruchlos	Anwesenheit von H_2O und Aceton	21,3
5b	Aceton, 10 Std.			20,2
6	Dioxan, 11 Std.	schwach beige Geruch nach Dioxan schwach	Anwesenheit von H_2O und Dioxan	21,8
7	Äthanol 3mal mehrere Std., anschließend 2mal mit Benzol	weiß	Anwesenheit von H_2O und Äthanol	17,3

Nimmt man auf der Basis der Ergebnisse der Extraktionsversuche mit flüssigem Ammoniak (vgl. Tabelle 1) an, daß von den ursprünglich in der Ausgangssubstanz vorhandenen 0,7 Molen H_2O je Mol TiO_2 maximal 0,4 Mole H_2O entfernt werden können, also etwa 0,32 Mole Wasser als nicht entfernbar verbleiben, so ergäben sich auf dieser Basis aus den Glühverlustwerten bei den verschiedenen Extraktionsversuchen folgende Werte für die Anzahl adsorbierter Lösungsmittelmole je Mol TiO_2 bzw. für die Molsumme aus Lösungsmittel und Wasser (in Klammern angegeben):

Bei der Extraktion mit

Pyridin: 0,21 Mole (Molsumme 0,53)
Aceton : 0,28 Mole (Molsumme 0,60)
Dioxan : 0,19 Mole (Molsumme 0,51)
Äthanol: 0,24 Mole (Molsumme 0,56)

Die Voraussetzungen für diesen Vergleich sind allerdings zunächst noch rein spekulativ.

4.2.3 Extraktion mit unpolaren Lösungsmitteln

In gleicher Weise wie mit den unter Punkt 4.2.2 aufgeführten polaren Lösungsmitteln wurde die Ausgangssubstanz auch mit zwei unpolaren Lösungsmitteln, Benzol und Petroläther, behandelt, um festzustellen, ob die Retention der polaren Lösungsmittel nach der Extraktion durch deren Polarität bedingt war. Unpolare Lösungsmittel müßten dann nach der Extraktion durch anschließendes Evakuieren wieder vollständig entfernt werden können, da sie keine Affinität zur Ausgangssubstanz besitzen dürften.

Nach 5 (bzw. 9,5)stündigem Schütteln in Benzol, das über Na_2SO_4 vorgetrocknet und über P_2O_5 fraktioniert destilliert worden war, hatte die Ausgangssubstanz soviel Lösungsmittel aufgenommen, daß ihr Glühverlust 19,4% (bzw. 26,3%) betrug. Bei entsprechender Behandlung mit über Natrium getrocknetem Petroläther wurde ein Glühverlust von 16,5% ermittelt.

Bei der anschließenden Lagerung der behandelten Ausgangssubstanz im Vakuumtrockenschrank über P_2O_5 bei Raumtemperatur wurden die adsorbierten unpolaren Extraktionsmittel quantitativ wieder abgegeben; die MIR-Spektren der bis zur Gewichtskonstanz im Vakuum gelagerten Proben wiesen keine

Banden mehr auf, die vom Extraktionsmittel stammen könnten, sondern nur noch die ν OH - Valenzschwingungsbande und die δ H_2O - Deformationsschwingungsbande.

Aus der in Abb. 3 wiedergegebenen graphischen Darstellung der Glühverluste der mit den unpolaren Lösungsmitteln behandelten Ausgangssubstanz in Abhängigkeit von der Evakuierungszeit folgt eindeutig, daß die Kurve offenbar einem Grenzwert zustrebt, der nicht weiter unterschritten werden kann. Die Kurve für Benzol erfaßt auch Meßwerte, die bei der Evakuierung einer mit siedendem Benzol drei Stunden lang behandelten Probe erhalten wurden (Glühverlust nach der 3stündigen Behandlung mit siedendem Benzol sofort nach dem Abfritten 27,0%). Dieser Grenzwert stellt also offensichtlich das in der Ausgangssubstanz nach der Extraktionsbehandlung verbliebene Wasser dar.

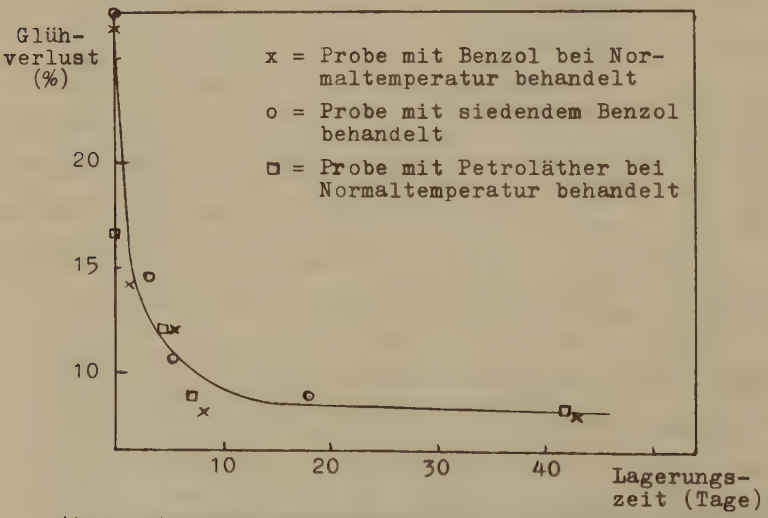


Abb. 3: Abnahme der Glühverluste bei mit Benzol bzw. mit Petroläther extrahiertem TiO_2.aq in Abhängigkeit von der Evakuierungszeit im Vakuumtrockenschrank über P_2O_5

Durch mehrstundige Trocknung im Vakuumtrockenschrank über P_2O_5 bei erhöhter Temperatur von 75°C, bei der jedoch noch keine Modifikationsänderung eintritt, läßt sich der Glühverlust noch geringfügig senken, wobei jedoch ein Wert von 7,1% in keinem Falle unterschritten wird.

Die Ergebnisse sind im einzelnen in der Tabelle 3 aufgeführt. Dort sind auch die Ergebnisse von reinen Trocknungsversuchen, also ohne Behandlung der Ausgangssubstanz mit organischen Extraktionsmitteln, angegeben.

Tabelle 3

Probe Nr.	Extraktionsmittel	Nachbehandlung	Glühverlust (%)	entspricht Mole H_2O je Mol TiO_2
8a	Benzol	43 Tage Vakuum bei Raumtemp.	8,3	0,40
8b	Benzol	8 Std. Vakuum bei 75°C-80°C	7,1	0,34
9	siedendes Benzol	18 Tage Vakuum bei Raumtemp.	9,0	0,45
10a	Petroläther	42 Tage Vakuum bei Raumtemp.	8,7	0,42
10b	Petroläther	8 Std. Vakuum bei 75°C-80°C	7,3	0,36
11a	----	14 und 49 Tage Vak. bei 20°C	8,5	0,42
11b	----	14 Std. Vakuum bei 75°C-80°C	7,6	0,37
11c	----	Gefriertrocknung	8,2	0,40

Die in der Tabelle 3 erwähnte Gefriertrocknung wurde in der bereits beschriebenen Apparatur (s. Abb. 1) folgendermaßen durchgeführt:

Nachdem die Apparatur evakuiert und wieder mit trockenem Stickstoff gefüllt worden war, wurde die Ausgangssubstanz in das Gefäß G 2 eingefullt, das von einem Mantelgefäß umgeben war. Dieses Mantelgefäß wurde von 75°C heißem Wasser

aus einem Thermostaten durchströmt. Die Kuhlfallen G 3 und G 4 wurden indessen durch flüssigen Stickstoff gekuhlt. Bei geschlossenen Hähnen H 2, H 3 und H 5 wurde über die geöffneten Hähne H 4, H 6 und H 7 mit einer Olpumpe acht Stunden lang evakuiert, wobei aus der Ausgangssubstanz entferntes Wasser in G 3 und G 4 kondensierte.

Der Vergleich der Ergebnisse an Proben, die mit unpolaren Extraktionsmitteln vorbehandelt und anschließend bis zur Gewichtskonstanz bei Raumtemperatur oder erhöhter Temperatur evakuiert worden waren, mit den Ergebnissen an lediglich durch Evakuieren bzw. durch Gefriertrocknung bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Proben der Ausgangssubstanz zeigt eindeutig, daß die Vorbehandlung mit unpolaren Lösungsmitteln überhaupt keinen Einfluß auf den erreichbaren minimalen Wassergehalt des TiO_2.aq hat. Es läßt sich vielmehr sagen, daß sich durch die Vakuumtrocknung bei Raumtemperatur bis zur Gewichtskonstanz der Anfangswassergehalt der Ausgangssubstanz von 0,7 Molen H_2O je Mol TiO_2 ziemlich gut reproduzierbar auf etwa 0,4 bis 0,42 Mole H_2O je Mol TiO_2 reduzieren läßt. Bei erhöhter Temperatur von 75°C bis 80°C läßt sich dieser Wert reproduzierbar nochmals auf etwa 0,34 bis 0,37 Mole H_2O je Mol TiO_2 senken, was nunmehr etwa dem bei der Extraktion mit Ammoniak erreichten Wassergehalt entspricht. Eine weitere Reduzierung des Wassergehaltes ist offensichtlich ohne Temperaturerhöhung nicht mehr möglich. Bei Anwendung höherer Temperaturen treten jedoch erste Modifikationsänderungen auf. Es ließe sich daraus folgern, daß dieser gefundene Restwassergehalt fester gebunden ist als das übrige adsorptiv gebundene Wasser und daher erst unter wesentlich schärferen Bedingungen zu entfernen ist.

4.3 Differentialthermoanalytische Untersuchungen (DTA)

Zur Klärung der Frage, wie sich der Wassergehalt der Ausgangssubstanz bei Einwirkung höherer Temperaturen ändert, wurden einige orientierende differentialthermoanalytische Untersuchungen durchgeführt.

Die DTA-Aufnahmen wurden in der vollautomatisch arbeitenden DTA-Apparatur von Hartmann und Braun (Bautype DTA-Universal 59) bei einer Geschwindigkeit der Temperaturerhöhung von 10°/Min. durchgeführt. Es wurde zunächst eine Gesamtaufnahme des TiO_2.aq von Raumtemperatur bis etwa 1100°C angefertigt (Abb. 4).

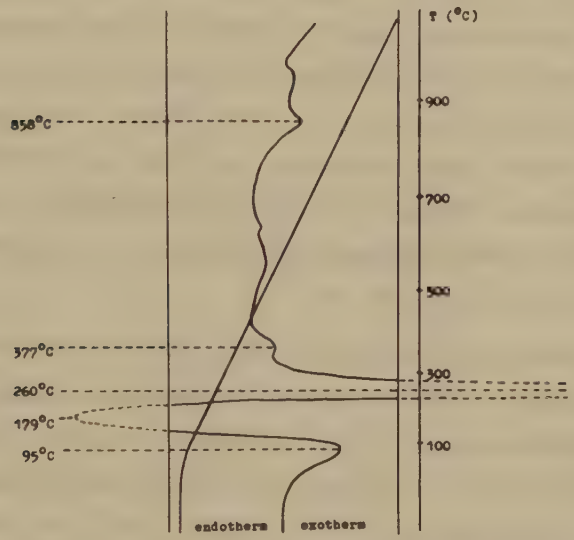


Abb. 4: DTA-Aufnahme von Titandioxidaquatgel, Ausgangssubstanz mit 13,5% Wassergehalt

Als Inertsubstanz wurde hochgeglühtes Al_2O_3 gleichzeitig mit der zu untersuchenden Substanz erhitzt. Dabei treten

in der Ausgangssubstanz eine Reihe von Vorgängen (Wasserabgabe, Kristallisation, Modifikationsumwandlungen) mit positiven oder negativen Reaktionswärmen ein, die sich in der DTA-Aufnahme durch einen Temperaturunterschied ΔT der Analysensubstanz gegenüber der Temperatur T der Inertsubstanz bemerkbar machen. In den $\Delta T/T$ - Kurven der DTA-Aufnahmen treten dementsprechend Peaks als Maxima und Minima auf, wobei in den Abb. 4, 5 und 6 die exothermen Reaktionen als Peaks nach rechts und die endothermen Reaktionen als Peaks nach links dargestellt sind.

Die Temperaturzuordnung der Peaks ist allerdings unter den bei der DTA herrschenden Bedingungen nicht absolut sicher, da die bei einem Maximum oder Minimum vom Gerät aufgezeichneten Temperaturen nicht unbedingt mit den Temperaturen zu vergleichen sind, bei denen die entsprechenden Reaktionen im offenen Tiegel ablaufen würden, wie ERDEY und PAULICK[61] bei der DTA-Untersuchung von Oxalaten feststellten. Diese Tatsache wird später noch in einem Kontrollversuch bestätigt (s. Tabelle 4 und Abb. 9).

Die DTA-Aufnahme der Ausgangssubstanz läßt zunächst ein exothermes Maximum bei 95°C erkennen, das wahrscheinlich durch die Überlagerung zweier Effekte entsteht: Es kann zunächst ein Aufheizeffekt beteiligt sein, der nicht substanzspezifisch ist, weiterhin aber ist es denkbar, daß sich im amorphen TiO_2.aq sofort beim Erwärmen unter dem Einfluß des noch in der Substanz enthaltenen Wassers Nahbereichsordnungen ausbilden, die sich durch eine schwach exotherme Wärmetönung bemerkbar machen.

Diese Vermutung wird gestützt durch die Ergebnisse der DTA-Untersuchung von TiO_2.aq, das aus Titansäuretetraäthylester durch Hydrolyse in Pyridin mit berechneten molaren Wassermengen erhalten wurde und praktisch kein adsorptiv gebundenes Wasser, sondern nur Pyridin enthielt (vgl. Punkt 5.2.3). Die entsprechende DTA-Aufnahme (Abb. 5) zeigt diese exotherme Reaktion nicht, ebensowenig wie ein TiO_2.aq, das durch Hydrolyse in der Kälte sowie Gefriertrocknung mit flüssigem Stickstoff erhalten wurde (Abb. 6, Darstellung des zuletzt erwähnten Produktes s. Punkt 5.4).

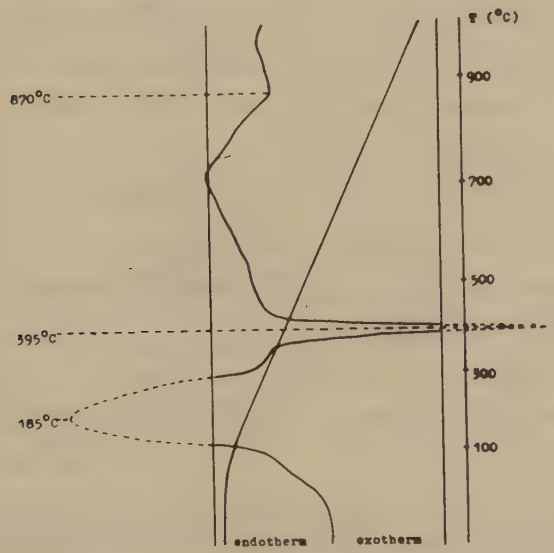


Abb. 5: DTA-Aufnahme des Hydrolysats aus Titansäuretetraäthylat mit molaren Wassermengen in Pyridin

Bei der Hydrolyse in Pyridin reagiert der basische Stickstoff des Pyridins mit dem sauren Wasserstoff der OH^--Gruppen des TiO_2. Diese Pyridiniumstufe blockiert wahrschein-

lich die weitere Kondensation und damit die Möglichkeit der Ausbildung von Nahbereichsordnungen. Außerdem ist bei der Aufnahme des pyridinhaltigen Titandioxids der Kristallisationseffekt vom amorphen TiO_2 zum Anatas, der weiter unten bei der weiteren Besprechung der DTA-Aufnahme der Ausgangssubstanz noch näher erwähnt wird, um mehr als 100° verzögert, bei dem in der Kälte hydrolysierten TiO_2 immerhin noch um etwa 20°.

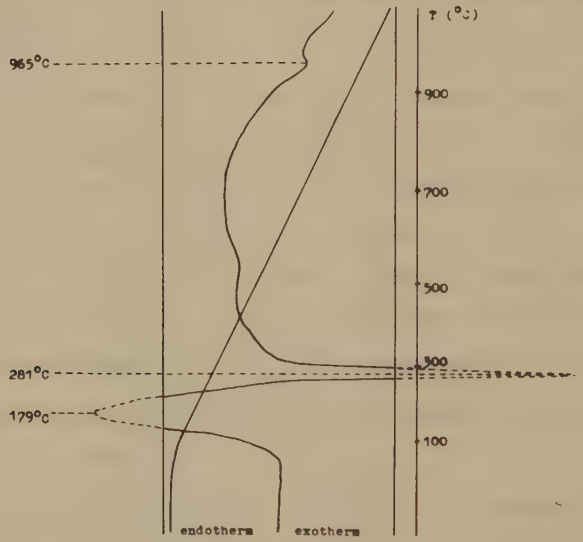


Abb. 6: DTA-Aufnahme von in der Kälte mit Wasserüberschuß aus Titansäuretetraäthylester hydrolysiertem Titandioxid

In der DTA-Aufnahme der Ausgangssubstanz (Abb. 4) folgt auf das schwach exotherme Maximum ein endothermes Minimum bei 179°C, das aus der Wasserabgabe resultiert, sodann ein zweites stark exothermes Maximum bei 260°C, das auf die Kristallisation des amorphen TiO_2 zur Anatasmodifikation des TiO_2

zurückzuführen ist, wie aus röntgenographischen Untersuchungen einwandfrei hervorgeht.

Danach folgt ein weiteres kleines exothermes Maximum bei 377°C, dessen Ursache nicht geklärt ist. BRAUN[62] diskutiert die Möglichkeit, daß durch die rasche Kristallisation des amorphen TiO_2 zum Anatas Unordnungen, also Baufehler im Kristallgitter des Anatas zurückbleiben, die erst bei höherer Temperatur "ausheilen". Die Möglichkeit einer α-β-Umwandlung [63)64)] an diesem Punkt konnte von BRAUN nicht bewiesen werden, da der Effekt dann reversibel sein müßte.

Dieses exotherme Maximum bei 377°C fehlt ebenfalls bei der DTA-Aufnahme des Hydrolysats aus Pyridin (s. Abb. 5). Das NIR-Spektrogramm eines solchen Hydrolysats, das im offenen Tiegel auf 410°C erhitzt worden war, zeigte keine Pyridin-Banden mehr. Bei etwa 370°C verfärbte sich das Präparat dunkel, wahrscheinlich infolge Zersetzung restlicher noch enthaltener Pyridinspuren. Also ist es nicht als unwahrscheinlich anzusehen, daß die Verzögerung des Kristallisationseffektes um mehr als 100° sowie das Fehlen des exothermen Maximums bei 377°C ebenfalls durch die Anwesenheit des Pyridins bedingt sind.

Das vierte exotherme Maximum bei 858°C ist auf die Umwandlung des Anatas in Rutil zurückzuführen. Eine Probesubstanz, bei der die Erhitzung schon vor der Erreichung dieses Maximums, d.h. bei 815°C abgebrochen worden war, zeigte in der Röntgenaufnahme allerdings im Anatas bereits Spuren von Rutil. Dieser Peak ist im Vergleich mit dem aus der Kristallisation zum Anatas resultierenden Peak sehr klein, da der

Unterschied der Gitterenergien für Anatas und Rutil nur etwa 0,5% [65)66)] beträgt.

Bei noch höheren Temperaturen treten weitere kleine Maxima und Minima auf, die nach BRAUN[62)] auf Vorgänge zurückzuführen sind, die an den Thermoelementen ablaufen und nicht mehr als real anzusehen sind.

Nach der Durchführung der Übersichts-DTA-Aufnahme der Ausgangssubstanz wurde in weiteren Versuchen die Aufheizung des TiO_2.aq jeweils stufenweise bis zum Abschluß eines Peaks, d.h. also bis zur Beendigung einer Reaktion durchgeführt. Die Substanz wurde sodann infrarotspektroskopisch und röntgenanalytisch untersucht. Außerdem wurden die Glühverluste bestimmt. Sie betrugen:

bei 158°C nach dem 1. exothermen Maximum : 13,3%
bei 212°C nach dem 1. endothermen Minimum : 7,6%
bei 358°C nach dem 2. exothermen Maximum : 2,7%
bei 432°C nach dem 3. exothermen Maximum : 2,5%
bei 815°C vor dem 4. exothermen Maximum : 0,5%
bei 888°C nach dem 4. exothermen Maximum : 0,14%
bei 1084°C nach dem 5. exothermen Maximum : 0,06%

Bei der Betrachtung der Glühverluste fällt auf, daß nach dem endothermen Peak, der auf die Wasserabgabe zurückzuführen ist, in der Substanz noch genausoviel Wasser zurückgeblieben ist wie auch bei den zuvor unter Punkt 4.2.3 beschriebenen Trocknungsmethoden. Dementsprechend wird auch durch dieses Ergebnis die Annahme bestätigt, daß dieses Restwasser stärker gebunden sein muß als das übrige, vorher vorhanden gewesene Wasser.

Dies scheint auch eine vergleichende Analyse der NIR-Spektren (Abb. 7) zu bestätigen.

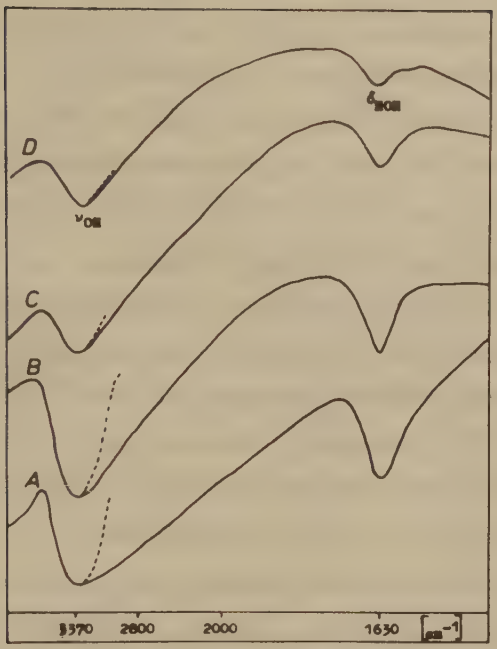


Abb. 7: MIR-Spektrogramme von Titandioxidaquaten nach verschiedenen Reaktionsstadien bei der DTA-Analyse

Kurve A : Ausgangssubstanz (Wassergehalt 13,5%)
Kurve B : TiO_2 nach endothermem Peak (Wassergehalt 7,6%)
Kurve C : TiO_2 nach dem zweiten exothermen Peak (Wassergehalt 2,7%)
Kurve D : TiO_2 nach der exothermen Schulter (Wassergehalt 2,5%)

Das MIR-Spektrum der unbehandelten Ausgangssubstanz (Kurve A) läßt eine starke Verbreiterung der ν OH - Valenzschwingungsbande in Richtung auf niedrigere Wellenzahlen erkennen, die von KÜHNHOLD[67] auf Grund von Angaben nach GLEMSER[17] auf den starken Einfluß der Wasserstoff-Brückenbindung des Wassers mit dem Gitter des Festkörpers zurückgeführt wird. Dagegen verläuft diese Bande in der Kurve B nach Abgabe des schwächer gebundenen Wassers wesentlich symmetrischer, in

den Kurven C und D praktisch symmetrisch. Die größere Symmetrie dieser Banden ist nicht so zu deuten, daß keine Wasserstoff-Brückenbindungen mehr vorhanden sind, sondern vielmehr in der Weise, daß das Restwasser von 7,6% bzw. 2,7% (oder 2,5%) in einer definierteren Molekülform und Bindungsart vorliegt als das Wasser in der Ausgangssubstanz. Nach den Ergebnissen von GLEMSER[37] müßte es sich bei dem Restwasser von 2,7% um ortsfest gebundenes Wasser handeln; GLEMSER hatte nach dreistündiger Trocknung von TiO_2.aq bei 230°C bzw. sechsstündiger Trocknung bei 220°C nur noch 3,11% bzw. 1,74% Restwasser festgestellt; die bei der vorliegenden Untersuchung ermittelten zuletzt genannten Werte liegen in der gleichen Größenordnung.

Erwartungsgemäß verringert sich auch die Peakhöhe der δ HOH - Deformationsschwingungsbande. Diese Bande erscheint in den Kurven C und D verbreitert und weist bei der Kurve D noch eine Schulter auf.

Bei den NIR-Aufnahmen (Abb. 8) (zur Aufnahmetechnik vgl. Punkt 8) fällt auf, daß die Aufnahme derjenigen Probe, bei der die DTA-Untersuchung nach Beendigung des endothermen Peaks, d.h. der Abgabe des schwächer gebundenen Wassers, abgebrochen wurde (Wassergehalt noch 7,6%), noch weitgehend der Aufnahme der Ausgangssubstanz mit 13,5% Wasser gleicht. Erst nach Beendigung des zweiten exothermen Maximums, der Kristallisation zum Anatas, werden die Kurven flacher und die Peaks auffallend kleiner, die $3\nu_{OH}$ und die $2\nu_{OH} + \delta_{HOH}$ Schwingungsbanden im nahen IR verschwinden fast ganz. Allgemein fällt bei allen erkennbaren vier Banden auf, daß beson-

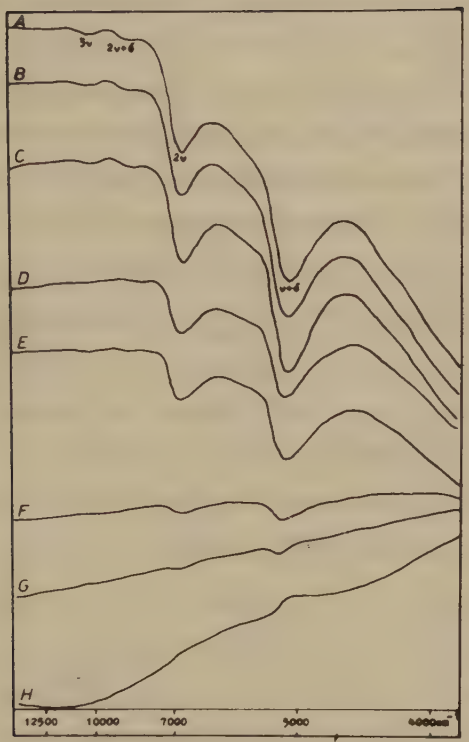


Abb. 8: NIR-Spektrogramme von Titandioxidaquaten nach verschiedenen Reaktionsstadien bei der DTA-Analyse

Kurve A : Ausgangssubstanz (Wassergehalt 13,5%)
Kurve B : TiO_2 nach dem ersten exothermen Peak (Wassergehalt 13,3%)
Kurve C : TiO_2 nach dem endothermen Peak (Wassergehalt 7,6%)
Kurve D : TiO_2 nach dem zweiten exothermen Peak (Wassergehalt 2,7%)
Kurve E : TiO_2 nach der dritten exothermen Schulter (Wassergehalt 2,5%)
Kurve F : TiO_2 vor dem vierten exothermen Peak (Wassergehalt 0,5%)
Kurve G : TiO_2 nach dem vierten exothermen Peak (Wassergehalt 0,14%)
Kurve H : TiO_2 nach dem fünften exothermen Peak (Wassergehalt 0,06%)

ders bei den markanten $2\nu_{OH}$ Valenz- und $\nu_{OH} + \delta_{HOH}$ Kombinationsschwingungsbanden mit abnehmendem H_2O-Gehalt eine geringfügige Verschiebung nach höheren Wellenzahlen eintritt. Dies entspricht den MIR-Analysenergebnissen, als es ebenfalls auf einen Rückgang des Einflusses der Wasserstoffbrückenbindung zwischen H_2O-Molekülen und Festkörper und damit auf das Vorliegen einer definierteren Molekülform und Bindungsart deutet.

Nach dem vierten exothermen Peak bei 888°C sind die $2\nu_{OH}$-Valenzschwingungsbande und die $\nu_{OH} + \delta_{HOH}$ Kombinationsschwingungsbande nur noch schwach angedeutet vorhanden, die aber auch auf eventuell während der Aufnahme im Spektralphotometer nachträglich adsorbiertes Wasser zurückzuführen sein können. Das Maximum von Kurve H ist auf den geringen H_2O-Gehalt des Standards MgO zurückzuführen.

Es wurde eingangs auf S. 34 erwähnt, daß die Temperaturzuordnung der Peaks bei den DTA-Untersuchungen nicht sicher ist und die entsprechenden Reaktionen im offenen Tiegel bei anderen Temperaturen als den am Schreiber angegebenen ablaufen können. Die nach den jeweiligen Peaks bei den DTA-Untersuchungen der Ausgangssubstanz festgestellten Glühverluste wurden auf S. 38 aufgeführt und später interpretiert.

In einem Kontrollversuch wurde nun weiterhin eine Probe der Ausgangssubstanz in 100° - Schritten, d.h. bei 100°C, 200°C, usw. bis 1000°C jeweils vier Stunden lang im offenen Tiegel erhitzt und anschließend das nach den jeweiligen Erhitzungsbedingungen noch enthaltene H_2O gravimetrisch ermittelt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 4 aufgeführt und in der Abb. 9 graphisch gegen die Erhitzungstemperatur dargestellt.

Tabelle 4

Erhitzungs-temp. (°C)	Gew.-Verlust (%)	Erhitzungs-temp. (°C)	Gew.-Verlust (%)	Erhitzungs-temp. (°C)	Gew.-Verlust (%)
100	5,6	400	13,2	800	14,2
200	10,9	600	13,4	900	14,4
300	12,2	700	13,6	1000	14,4

Aus der Gewichtsverlustkurve G wurden die Gewichtsdifferenzen ΔG, d.h. die Wassergehaltsabnahmen je weiterer Temperaturerhöhung um 100° entnommen und ebenfalls in Abb. 9 graphisch gegen die Temperatur aufgetragen. Die resultierende Kurve zeigt zwei Maxima, und zwar bei etwa 130°C und bei 800°C.

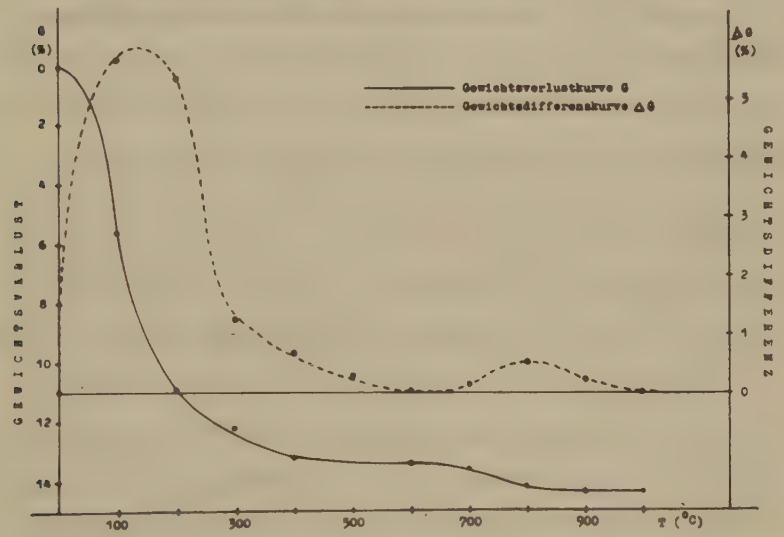


Abb. 9: Gewichtsverluste beim isothermen Erhitzen von Titandioxidaquatgel bei verschiedenen Temperaturen

Das erste Maximum bei etwa 130°C entspricht der Hauptabgabe des lockerer gebundenen Wassers, die sich in der DTA-Aufnahme im endothermen Peak bei 179°C bemerkbar macht. Die Temperaturdifferenz zwischen der Anzeige bei der DTA-Aufnahme und dem maximalen Gewichtsverlust beim Glühen im offe-

nen Tiegel beträgt also offensichtlich etwa 50°C. Der Gluhverlust beträgt dabei etwa 8% gegenüber 7,6% nach dem endothermen DTA-Peak.

Nach Beendigung des zweiten exothermen Maximums bei der DTA-Aufnahme bei etwa 360°C (entsprechend einer angenommenen Vergleichs-Tiegeltemperatur von etwa 310°C) betrug der H_2O-Gehalt der Ausgangssubstanz noch 2,7% (s.S. 38). Aus der Gewichtsverlustkurve der Abb. 9 läßt sich ein entsprechender Restwassergehalt von etwa 2% ablesen. In entsprechender Weise ergibt sich nach Beendigung des dritten exothermen Maximums der DTA-Aufnahme bei etwa 430°C (entsprechend einer angenommenen Vergleichs-Tiegeltemperatur von etwa 380°C) der Wassergehalt der Ausgangssubstanz zu 2,5% und aus der Gewichtsverlustkurve zu etwa 1,4%. Dieser Wassergehalt bleibt als Restwassergehalt offenbar bis zu einer Temperatur von etwa 700°C konstant. Erst danach wird bei weiterem Glühen auch dieser Restwassergehalt entfernt, was dem zweiten Maximum der Gewichtsdifferenzkurve in Abb. 9 entspricht.

Nach dem vierten exothermen Maximum der DTA-Aufnahme bei etwa 900°C betrug der dann noch gefundene H_2O-Gehalt 0,14%; aus der Gewichtsverlustkurve der Abb. 9 folgt bei einer entsprechenden Temperatur ein Wert von etwa 0,1%. Somit liefert dieser Modellversuch eine volle fast quantitative Bestätigung der DTA-Untersuchungen hinsichtlich der Restwassergehalte nach den verschiedenen Peaks, wobei eine volle quantitative Bestätigung besonders am Anfang wegen der völlig andersgearteten Verhältnisse und Dimensionen auch nicht zu erwarten war.

5. HYDROLYSEVERSUCHE

5.1 Grundlegende Überlegungen

Durch die bisher beschriebenen Trocknungsverfahren konnte ein Rest des ursprünglich vorhandenen Wassers des mit Wasserüberschuß hergestellten TiO_2.aq, etwa 0,4 Mole Wasser je Mol TiO_2, nicht entfernt werden, weil es auch nach den Ergebnissen der DTA-Untersuchungen offenbar fester gebunden ist. Teilweise wurde ursprunglich vorhandenes Wasser lediglich durch andere polare Lösungsmittel substituiert.

In dem verbliebenen Wasser ist neben chemisorbiertem H_2O auch noch physikalisch adsorbiertes Wasser vorhanden, wie aus dem MIR-Spektrogramm eindeutig durch das Vorhandensein der δ HOH - Deformationsschwingungsbande hervorgeht.

Da es durch die angewandten vielfältigen Trocknungsverfahren nicht möglich war, chemisorbiertes Wasser von physikalisch-adsorptiv gebundenem Wasser zu trennen, lag der Gedanke nahe, durch Änderung der Hydrolysebedingungen die Bildung von TiO_2 mit einem Überschuß adsorbierten Wassers zu verhindern.

Es war also zu versuchen, ob durch Verwendung der für die Hydrolyse von Titansäuretetraäthylester gerade notwendigen Wassermenge oder durch einen kleinen Überschuß gegenuber der theoretisch notwendigen Wassermenge ein vollständig hydrolysiertes Titandioxid erhalten werden kann, das, falls überhaupt, Wasser nur in Form von Hydroxidgruppen enthält. Für die Hinzufügung des Wassers zu einer Lösung des Esters gab es dabei folgende Möglichkeiten:

a) in ganz verdünnter Lösung des Wassers in organischen Lösungsmitteln, die auch Lösungsmittel für den Ester darstellen,

b) in Form von Kristallwasser anorganischer, alkohollöslicher Salze mit definiertem Kristallwassergehalt, wobei die Hydratstufen sich definiert ändern mußten,

c) in einem feuchten Gasstrom.

Als Lösungsmittel für das Hydrolysemittel boten sich diejenigen organischen, mit Wasser mischbaren Lösungsmittel an, mit denen schon die Extraktionsversuche gemacht wurden (s. Punkt 4.2.2). Dies hatte auch den Vorteil, daß gute Vergleichsmöglichkeiten zwischen den Infrarot-Spektren gegeben waren, die an den Produkten nach den entsprechenden Extraktionsversuchen und nach den entsprechenden anderen Hydrolyseversuchen erhalten wurden.

5.2 Hydrolyse mit definierten Mengen Wasser in organischen Lösungsmitteln

5.2.1 Verwendung von Äthanol als organischem Lösungsmittel

Nähere Angaben uber die bei den Versuchen benutzten Wasser-, Ester- und Lösungsmittelmengen sind in der Tabelle 5 aufgeführt (Versuche 1 bis 4). Bei diesen Versuchen wie auch bei den unter den Punkten 5.2.2 und 5.2.3 beschriebenen weiteren Versuchen 5 bis 8 wurde durch schnelles Ruhren während der Vermischung der Lösungen sowie durch äußerst geringe Wasserkonzentration in der Lösung des Wassers in Äthanol (bzw. in Dioxan oder Pyridin) dafür Sorge getragen, daß möglichst zu keiner Zeit an irgendeiner Stelle ein Wasserüberschuß vorhanden war, der am frisch gefällten Hydrolysat adsorbiert werden konnte.

Tabelle 5

Angaben zur Versuchsdurchführung bei den Hydrolyseversuchen zu 5.2.1 bis 5.2.3

Versuch Nr.	g H_2O gelöst in g Lösungsmittel (Lösung I)	g Ester gelöst in g Lösungsmittel (Lösung II)	Mole H_2O je Mol Ester	Reaktionsbedingungen
1a	4,28+) g in 118,5 g Äthanol	29,0 g in 158,0 g Äthanol	≃2	I zu II in 20 Min. bei etwa 20°C zugetropft, weitere 100 Min. gerührt
1b	4,28+) g in 118,5 g Äthanol	wie 1a	≃2	wie 1a, weiter am Rückfluß gekocht
2	20,90+) g in 305,6 g Äthanol	126,8 g in 813 g Äthanol	≃2	I zu II sehr schnell unter Rühren bei 20°C zugegeben
3	22,06+) g in 180 g Äthanol	68,7 g in 380 g Äthanol	≃4	wie 2
4	2,56+) g in 385 g Äthanol	129,4 g in 500 g Äthanol	0,25	I zu II in 40 Min. bei 20°C unter Rühren zugetropft
5a	6,21 g in 100 ml Dioxan	39,3 g in 150 ml Dioxan	2	I zu II rasch unter Rühren bei 20°C zugegeben
5b	6,21 g in 100 ml Dioxan	wie 5a	2	wie 5a, weiter 1 Std. am Rückfluß gekocht
6	6,34 g in 102,6 g Pyridin	37,3 g in 135 g Pyridin	≃2	I zu II rasch unter Rühren bei 20°C zugetropft, weiteres längeres Rühren der ausgefallenen gallertartigen Masse
7	2,91 g in 101,4 g Pyridin	12,3 g in 180 g Pyridin	3	
8	35,9 g in 790 g Pyridin	225 g in 1580 g Pyridin	≃2	

+) Die im verwendeten 99,9%igen Äthanol enthaltene Wassermenge wurde hierbei mit berücksichtigt

Nach der Hydrolyse wurde der entstandene weiße Niederschlag abgefrittet und mit wenig Lösungsmittel gewaschen. Nach der Trocknung unter den in Tabelle 6 angegebenen Bedingungen

wurden sodann die Glühverluste ermittelt (s. Tabelle 6).

Tabelle 6

Hydrolysat aus Versuch Nr.+)	Nr.	Trocknungsbedingungen	Dauer	Gluh-verlust (%)
1a	1	----	---	60,8
	2	P_2O_5, Vakuum, 20°C	3 Tage	38,8
	3	wie 2	4 Tage	37,3
	4	wie 2	5 Tage	35,8
	5	P_2O_5, Exsikkator, 20°C	1 Jahr	32,0
	6	wie 5	3 Jahre	31,6
	7	wie 2, + Erhitzen, 80°C	16 Std.	32,1
	8	wie 7, + Exsik., 20°C	11 Monate	30,8
1b	9	----	---	57,5
	10	P_2O_5, Vakuum, 20°C	1 Tag	34,9
	11	wie 10	2 Tage	33,2
	12	P_2O_5, Exsikkator, 20°C	1 Jahr	31,2
	13	wie 10, + Erhitzen, 80°C	16 Std.	30,9
	14	wie 13, + Exsik., 20°C	1 Jahr	30,4
2	15	P_2O_5, Vakuum, 20°C	3 Tage	38,0
	16	wie 15	10 Tage	37,5
3	17	wie 15	1 Monat	31,6
	18	wie 15	8,5 Mon.	29,7
4	19	wie 15	7 Tage	55,6
	20	wie 15	18 Tage	54,9
	21	wie 15	3 Monate	51,0

+) s. Tabelle 5

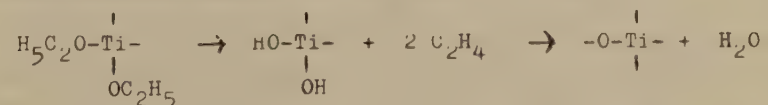
Bei der näheren Untersuchung der Gluhverluste in Tabelle 6 fällt auf, daß die Gluhverluste derjenigen Hydrolysate, die mit äquimolaren Wassermengen bzw. einem gewissen Überschuß an Wasser erhalten wurden, nach längerer Trocknung über

P_2O_5 (ein Monat und länger) bzw. bei kräftigeren Trocknungsbedingungen (Erhitzen bei 80°C) jeweils auf einen Endwert kommen, der zwischen etwa 30% und 32% liegt (s. Tabelle 6, eingerahmte Werte). Der Mittelwert aus den unter verschiedenen Bedingungen erhaltenen neun Einzelwerten beträgt

31,1% Glühverlust

Es ist jetzt zu überlegen, wie dieser Wert quantitativ zu interpretieren ist.

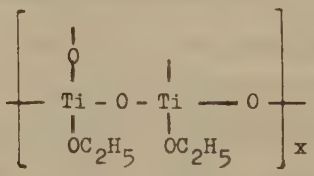
Unter Vorwegnahme bzw. Zuhilfenahme des Ergebnisses der Infrarot-Analysen, die weiter unten im einzelnen behandelt werden sollen, ist anzunehmen, daß dieser konstante Glühverlust im wesentlichen auf die Entfernung noch chemisch gebundener Äthylestergruppen zurückzuführen ist, d.h. die Hydrolyse des Titansäuretetraäthylesters war trotz teilweise überschüssigen Wasserangebots nicht vollständig. Es sei zum Vergleich hierbei nochmals auf das Extraktionsergebnis mit Äthanol (s. Tabelle 2, Probe Nr. 7) verwiesen, das einen Glühverlust von nur 17,3% erbracht hatte. Wenn man also voraussetzt, daß der o.a. Glühverlust im wesentlichen auf die Entfernung noch enthaltener Äthylestergruppen zurückzuführen ist, so läßt sich leicht berechnen, wieviel Mole an Äthylestergruppen je Mol TiO_2 in der Endsubstanz verblieben sein müssen, wenn der Glühverlust etwa nach folgendem Schema zustande kommt:



Es sei ausdrücklich daraufhingewiesen, daß diese Gleichung selbstverständlich nicht die tatsächlichen Vorgänge bei der

Verbrennung angeben soll, sondern vielmenr nur als rein formale Gleichung zur Berechnung der Anzahl der Äthylestergruppen je Titanatom dienen soll. Als Äquivalentgewicht für eine Äthylestergruppe ist danach das Molekulargewicht von C_2H_4 = 28 zuzuglich des halben Molekulargewichtes von H_2O = 9, also 37 einzusetzen.

Unter diesen Voraussetzungen ergibt sich fur die bei den Hydrolysen entstandenen Produkte nach Trocknung bis zur Gewichtskonstanz ein Gewichtsverhältnis von 1 Mol TiO_2 zu 0,98 Molen Äthylestergruppen, d.h. also, daß vermutlich im Durchschnitt ein Gemisch verschiedener Monoester des TiO_2 unterschiedlichen dreidimensionalen Kondensationsgrades etwa folgender Formel entstanden ist:



Ein derartiges monoäthyliertes Bruchstuck mit dem Molekulargewicht = 234 mußte einen Gluhverlust von 31,6% haben, also einen um absolut nur 0,5% höheren Wert als den im Mittelwert tatsächlich gefundenen Wert.

Für das Vorliegen eines stabilen Zwischenproduktes spricht außer den gleichartigen Analysenergebnissen bei Produkten, die unter verschiedenen Bedingungen erhalten wurden (Wasserüberschuß, Temperaturerhöhung bei der Hydrolyse), auch die Tatsache, daß die Infrarot-Spektrogramme der Produkte aus den versuchen 1a, 1b, 2 und 3 in weitgehendem Maße uberein-stimmen (s. Abb. 10). Die Infrarot-Spektrogramme zeigen praktisch alle fur einen Titansäureäthylester charakteristi-

schen Banden, wie sich aus einem Vergleich mit den Wellenzahlen der Banden eines nicht hydrolysierten Titansäuretetraäthylesters[68] eindeutig ergibt (s.Tabelle 7). Als Beweis für die unvollständige Hydrolyse des Titansäuretetraäthylesters ist auch der Vergleich mit dem MIR-Spektrogramm des mit Äthanol extrahierten TiO_2.aq anzusehen (vgl. Punkt 4.2.2), das die von der Alkoholretention im behandelten TiO_2 stammenden Banden in vergleichsweise kaum noch erkennbarem Maße zeigt (s. Abb. 10 und 11).

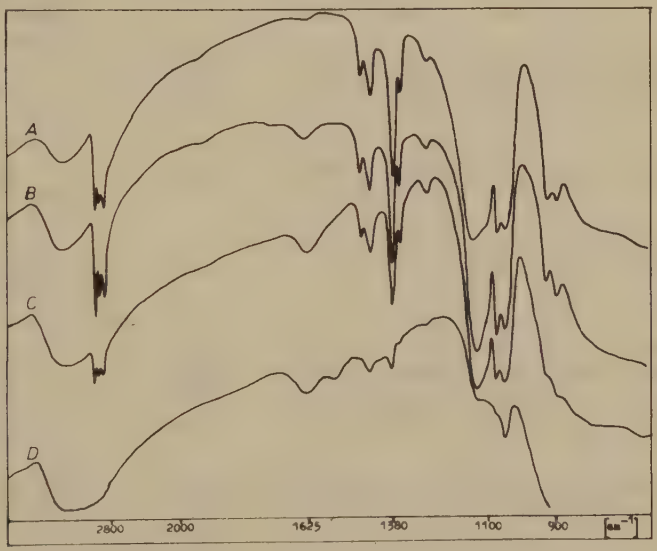


Abb. 10: MIR-Spektrogramme von drei unter verschiedenen Bedingungen hydrolysierten Titansäureestern im Vergleich mit einem mit Äthanol extrahierten Titandioxidaquatgel

Kurve A: Produkt aus Versuch 4 (vgl. Tabelle 5)
Kurve B: Produkt aus Versuch 2 (vgl. Tabelle 5)
Kurve C: Produkt aus Versuch 3 (vgl. Tabelle 5)
Kurve D: Mit Äthanol extrahiertes TiO_2.aq (vgl. Punkt 4.2.2, Tabelle 2, Probe 7)

Tabelle 7

Bei Hydrolyseprodukten gefundene Hauptbanden (cm^{-1}), Versuch 1a	1b	2	3	4	Vergleichsspektrum von $Ti(OC_2H_5)_4$ [68]	Zuordnung [68] [69]
3300	3335	3415	3300	3327	---	ν OH-Valenzschwingung
2980 2935 2876	2985 2940 2880	2980 2935 2875	2980 2935 2875	2980 2935 2873	2971 2928 2881 2858	ν CH-Valenzschwingungen
1633	1635	1636	1632	----	---	δ HOH-Deformationsschwingung
1474 1445	1473 1443	1471 1444	1470 1444	1474 1444	1470 1442	δ_{as} CH_3-Deformationsschwingungen
1380 1358	1380 1358	1380 1358	1380 1357	1380 1358	1375 1353	δ C-CH_3-Deformationsschwingungen
1279	1273	1276	1276	1277	1280	δ CH_2-Deformationsschwingung
1120 1100	1135 1098	1134 1102	1129	1141	1137 1105	δ CH_3-Deformationsschwingungen
1072 1045	1073 1043	1074 1048	1071 1046	1075 1051	1065 1042	ν CO-Valenzschwingungen
928 895	930 895	928 897	930+ 894+	930 900	917 885	ν OTi-Valenzschwingungen in Ti-O-Ti
gegen 625, aber nicht mehr genau abzulesen					618 578 518 468	ν OTi-Valenzschwingungen in C-O-Ti

+) nur noch als Schulter schwach angedeutet

Bei der Betrachtung der Banden fällt auf, daß trotz der milden Hydrolysebedingungen und der unvollständigen Hydrolyse trotzdem im Hydrolysat schon geringe Mengen Wasser adsorbiert worden sein müssen. Die δ HOH-Deformationsschwingungsbande bei etwa 1634 cm^{-1} ist allerdings offensichtlich schwächer als bei dem zum Vergleich herangezogenen TiO_2.aq,

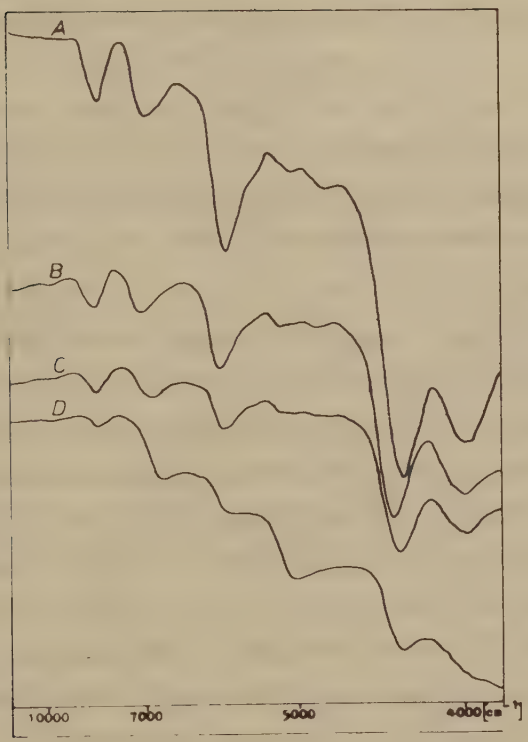


Abb. 11: NIR-Spektrogramme von drei unter verschiedenen Bedingungen hydrolysierten Titansäureestern (Kurven A, B und C) im Vergleich mit einem mit Äthanol extrahierten TiO_2.aq (Kurve D), s. auch Abb. 10.

das mit Äthanol extrahiert worden war, und zwar bei dem mit zwei Molen H_2O hydrolysierten Produkt aus Versuch 2 noch schwächer als bei dem mit vier Molen hydrolysierten Produkt aus Versuch 3. Besonders augenfällig geht die Verringerung der $\nu_{OH} + \delta_{HOH}$ Kombinationsschwingungsbande bei etwa 5050 cm^{-1} bei den Hydrolyseprodukten aus den Versuchen 2, 3 und 4 gegenüber der gleichen Bande des mit Äthanol extrahierten Produk-

tes hervor (s. Abb. 11). Bei dem mit vier Molen Wasser hydrolysierten Produkt aus Versuch 3 fällt im MIR-Spektrogramm gegenüber den MIR-Spektrogrammen der anderen Hydrolyseprodukte auf, daß die aus der Ti-O-Ti-Schwingung stammenden Banden bei etwa 930 cm^{-1} und 894 cm^{-1} nur noch schwach als Schulter angedeutet sind. Vielleicht ist die geringere Ausprägung dieser Banden auf einen höheren Kondensationsgrad der mit mehr Wasseruberschuß hergestellten Verbindung zurückzuführen.

Bei einem mit sehr starkem Unterschuß an Wasser hergestellten Hydrolyseprodukt (Versuch 4, Tabelle 5) fehlt im MIR-Spektrogramm die δ HOH - Deformationsschwingungsbande fast ganz, und die ν_{OH}+ δ_{HOH}- Kombinationsschwingungsbande ist im nahen Infrarot nur sehr schwach angedeutet. Ob diese "Andeutungen" durch nachträgliche Adsorption von Wasser aus der Luft während der Versuchsvorbereitung für die Aufnahme der Spektrogramme begründet sind, oder doch auf Adsorption von H_2O schon während der Hydrolyse zurückzuführen sind, ist schwer zu beurteilen, da die Hydrolyseprodukte äußerst hygroskopisch sind.

Im übrigen sind in dem mit starkem Unterschuß an Wasser hergestellten Hydrolyseprodukt die vom Äthylester stammenden Banden besonders auch beim NIR-Spektrogramm noch wesentlich stärker ausgeprägt als bei den anderen Hydrolyseprodukten. Die orientierende CH-Bestimmung[+)] dieser 45,1% TiO_2 enthaltenden Substanz ergab folgende Werte:

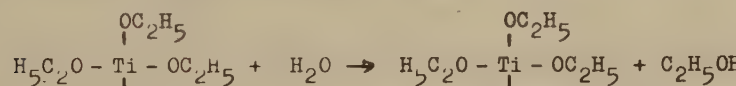
31,4% C und 6,7% H

[+)] Die CH-Bestimmung wurde von Frau Dr. Faass, Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin, durchgeführt.

Hinzu kommen 27,1% Ti aus TiO_2 und 34,8% O als Differenz zu 100%. Umgerechnet auf 1 Mol TiO_2 ergeben sich daraus folgende Verhältnisse:

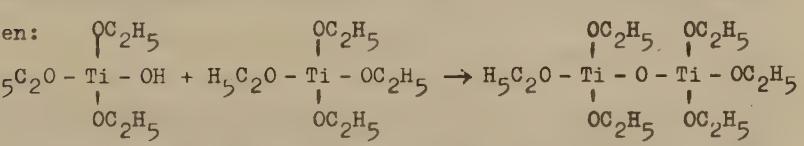
Ti = 1 Mol
C = 4,63 Mole
H = 11,78 Mole
O = 5,86 Mole

Da in einer Äthylgruppe zwei C-Atome enthalten sind, ergibt sich, daß je TiO_2-Molekul auf jeden Fall in dem entstandenen Hydrolyseprodukt 4,63 : 2 = 2,32 Äthylgruppen im Durchschnitt enthalten sein mussen. Die auf dieser Basis berechenbaren Mengen an H und O sind niedriger als die tatsächlich gefundenen Werte, d.h. es mussen weiterhin nach der Berechnung noch etwa 0,3 Mole OH je Mol TiO_2 enthalten sein. Zweifellos handelt es sich bei dem entstandenen Hydrolysat um ein Gemisch verschiedener Kondensationsprodukte. Bei dem angewandten groben Unterschuß an Wasser (für je 4 Mole Titansäuretetraäthylester stand nur 1 Mol H_2O zur Verfügung) ist die Bildung höherkondensierter Titansäureester schwer vorstellbar, da das Wasser nach dem Schema



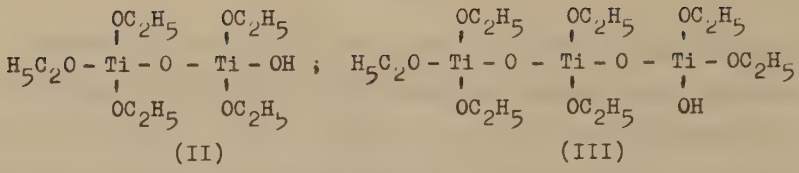
(I)

schnell verbraucht werden müßte. Das primäre Hydrolyseprodukt könnte dann mit seiner freien OH-Gruppe weiterreagieren:



Die Reaktion mit weiterem Wasser kann dann zur Verbindung II führen, deren Weiterreaktion mit I zur Verbindung III

(s. folgende Seite).



(II) (III)

Eine Weiterreaktion ist möglich, dürfte jedoch auch aus sterischen Gründen immer unwahrscheinlicher werden, da sicher ein Teil der gebildeten OH-Gruppen an der Weiterreaktion sterisch gehindert wird. Vergleicht man die für die Verbindungen II und III berechneten Ti-, C-, H- und O-Werte mit den gefundenen, so stellt man fest (Tabelle 8), daß die Unterschiede sehr gering sind, wobei noch zu berücksichtigen ist, daß sicher ein Gemisch verschiedener Reaktionsprodukte vorliegt.

Tabelle 8

Element bzw. Zahlenverhältnisse	berechnet für Verbindung II	berechnet für Verbindung III	gefunden
Ti	27,1%	28,5%	27,1%
C	33,9%	33,0%	31,4%
H	7,3%	7,0%	6,7%
O	31,7%	31,5%	34,8%
Ti : C_2	2,5	2,33	2,32
Ti : OH	0,5	0,33	0,3

Beweis für die Unvollständigkeit der Hydrolyse auch bei Wasserüberschuß (Versuch Nr. 3, Tabelle 5) ist die Feststellung, daß aus den Filtraten nach Abfritten der primären Hydrolyseprodukte durch Hinzufügung eines Überschusses an Wasser wieder ein weißer Niederschlag erhalten wurde.

5.2.2 Verwendung von Dioxan als organischem Lösungsmittel

Die Angaben zur Versuchsdurchführung der Hydrolyseversuche mit Dioxan als Lösungsmittel für das Wasser sind in der

Tabelle 5 aufgeführt (Versuche 5a und 5b); nach dem Absaugen und Trocknen im Vakuumtrockenschrank über P_2O_5 bis zur annähernden Gewichtskonstanz wurden Produkte mit einem Glühverlust von 27,2% (Versuch 5a) bzw. 26,7% (Versuch 5b) erhalten.

Die Infrarot-Spektren der beiden Produkte waren praktisch identisch (MIR-Spektrogramm s. Abb. 12) oder sehr ähnlich (NIR-Spektrogramm s. Abb. 13). Der Vergleich der Wellenzahlen des MIR-Spektrogramms mit den mittleren Wellenzahlen der MIR-Spektrogramme der aus Äthanol hydrolysierten Produkte (Tabelle 9) demonstriert auch hier wieder die unvollständige Hydrolyse des Esters und trotzdem schon wieder die Anwesenheit adsorbierten Wassers.

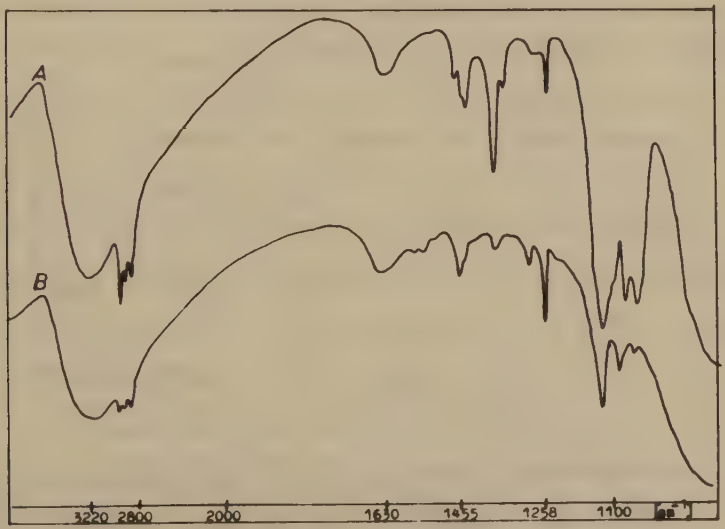


Abb. 12: Vergleich des MIR-Spektrogramme des mit Dioxan extrahierten Titandioxidaquatgels (Kurve B) mit dem Spektrogramm eines mit 2 Molen Wasser in Dioxan hydrolysierten Titansäureesters (Kurve A)

Tabelle 9

Hauptbanden im MIR (cm^{-1}) bei Produkten aus		
Hydrolyse in Äthanol	Hydrolyse in Dioxan	Extraktion mit Dioxan
1634	1632	1630
1472	1469	
		1455
1444	1445	
1380	1378	
		1371
1358	1356	
		1295
1276	1255	1258
1132	1124	1125
1073	1072	
		1084
1047	1043	1048

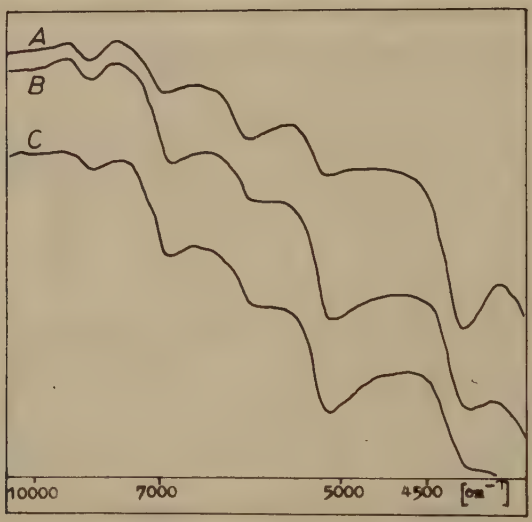


Abb. 13: Vergleich des NIR-Spektrogramms des mit Dioxan extrahierten TiO_2.aq (Kurve C) mit den Spektrogrammen der mit 2 Molen Wasser in Dioxan bei Raumtemperatur (Kurve B) sowie mit zusätzlichem Kochen hydrolysierten Titansäureester (Kurve A)

Weiterhin zeigen die MIR-Spektrogramme markante Unterschiede zum MIR-Spektrogramm des mit Dioxan extrahierten TiO_2.aq, das lediglich angedeutet die Banden des zurückgehaltenen Dioxans, jedoch praktisch nicht die für die Esterbindung charakteristischen Banden enthält.

Der Vergleich der oben angeführten Glühverluste mit den bei der Hydrolyse in Äthanol erhaltenen Werten zeigt, daß beide nur höchstens etwa 15% niedriger liegen. Auch bei der Hydrolyse in Dioxan dürfte also vorwiegend ein Monooxyäthylester entstanden sein.

5.2.3 Verwendung von Pyridin als organischem Lösungsmittel

Bei der Hydrolyse von Titansäuretetraäthylester in Pyridin, das vorher in der bekannten Weise getrocknet worden war, (vgl. Punkt 4.2.2), mit zwei bzw. drei Molen Wasser je Mol Ester fiel eine gallertartige weiße Masse aus, die auch nach längerem Rühren nicht abgefrittet werden konnte, sondern abzentrifugiert werden mußte. Weitere Angaben zur Versuchsdurchführung sind in der Tabelle 5 aufgeführt.

Einige Ergebnisse der Trocknungsversuche sind in der Tabelle 10 zusammengefaßt bzw. werden auch in der Abb. 14 graphisch dargestellt.

Die Trocknungsergebnisse schwanken ziemlich stark; bei der üblichen Trocknung uber P_2O_5 im Vakuum bei Raumtemperatur lagen die niedrigsten erreichten Glühverluste zwischen 24% und 30%. Nach zusätzlichem Erhitzen wurde der Glühverlust auf ein Minimum von etwa 16% reduziert, bei der Gefriertrocknung mit einer Gefriertrocknungsanlage G 08 von Ley-

Tabelle 10

Hydrolysat aus Versuch Nr.+)	Nr.	Trocknungsbedingungen	Dauer	Glühverlust (%)
6	1	----	---	91,7
	2	P_2O_5, Vakuum, 20°C	4 Tage	55,0
	3	wie 2	12 Tage	47,1
	4	wie 2	21 Tage	33,4
	5	wie 2	80 Tage	29,8
	6	wie 4, zusätzlich Erhitzen im Vakuum auf 119°C	3 Tage	19,2
	7		7 Tage	17,3
	8		14 Tage	16,2
7	9	----	---	84,3
	10	wie 2	7 Tage	33,5
	11	wie 2	170 Tage	24,1
8	12	Gefriertrocknung	5 Std.	71,2
	13	P_2O_5, Exsikkator	über Nacht	64,4
	14	Gefriertrocknung	+7 Std.	28,6
	15	P_2O_5, Exsikkator	über Nacht	27,0
	16	Gefriertrocknung	+6 Std.	23,6
	17	P_2O_5, Exsikkator	über Nacht	23,1
	18	Gefriertrocknung	+5 Std.	21,7
	19	P_2O_5, Exsikkator	über Nacht	20,7
	20	Gefriertrocknung	+6 Std.	20,8

+) vgl. Tabelle 5

bold, bei der sich das zu trocknende Produkt unter Ölpumpenvakuum in einem Aluminiumgefäß befand, in das ein mit flüssigem Stickstoff gefüllter Kühlfinger ragte, wurde ein minimaler Glühverlust von etwa 21% erreicht. Die starken Schwankungen lassen darauf schließen, daß der Pyridinanteil im Hydrolyseprodukt aus Pyridin ziemlich locker gebunden sein muß.

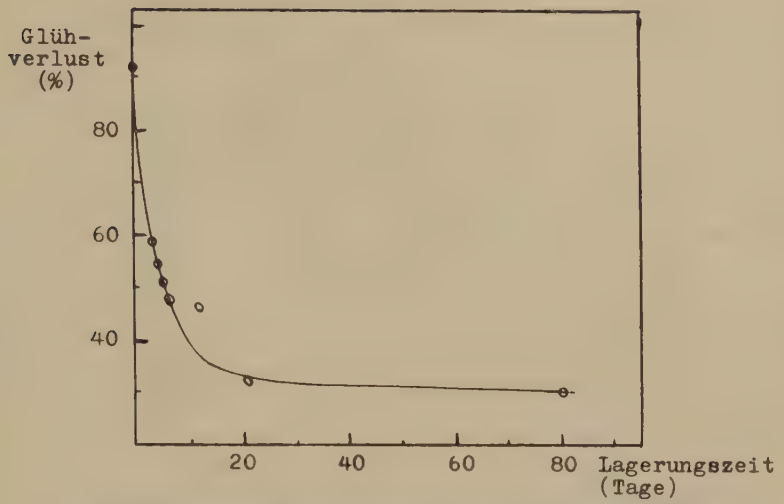


Abb. 14: Abnahme der Glühverluste in Abhängigkeit von der Trocknungszeit des Hydrolyseproduktes aus Pyridin (Versuch 6) über P_2O_5 im Vakuumtrockenschrank

Die MIR-Spektren der Hydrolyseprodukte sind bei den Hydrolyseversuchen mit 2 Molen Wasser (Trocknungsprodukt 2, Tabelle 10) sowie mit 3 Molen Wasser (Trocknungsprodukt 10, Tabelle 10) gleich. In Abb. 15 wurde daher nur das MIR-Spektrogramm eines der beiden Hydrolyseprodukte aufgenommen und dem MIR-Spektrogramm des Produktes aus der Extraktion mit Pyridin gegenübergestellt. Es fällt hierbei auf, daß die ν OH - Valenzschwingungsbande beim Hydrolyseprodukt aus Pyridin sowie die δ HOH - Deformationsschwingungsbande nur äußerst schwach angedeutet sind. In beiden Spektren entsprechen sich die Banden bei 1636 cm^{-1}, 1607 cm^{-1}, 1543 cm^{-1}, 1488 cm^{-1}, 1445 cm^{-1}, 1222 cm^{-1} und 1115 cm^{-1}, die sicherlich alle dem Pyridin zuzuordnen sind. Die Banden bei 1070 cm^{-1} und 1043 cm^{-1} sind im Hydrolyseprodukt aus Pyridin wesentlich stärker ausgeprägt als beim Extraktionsprodukt des

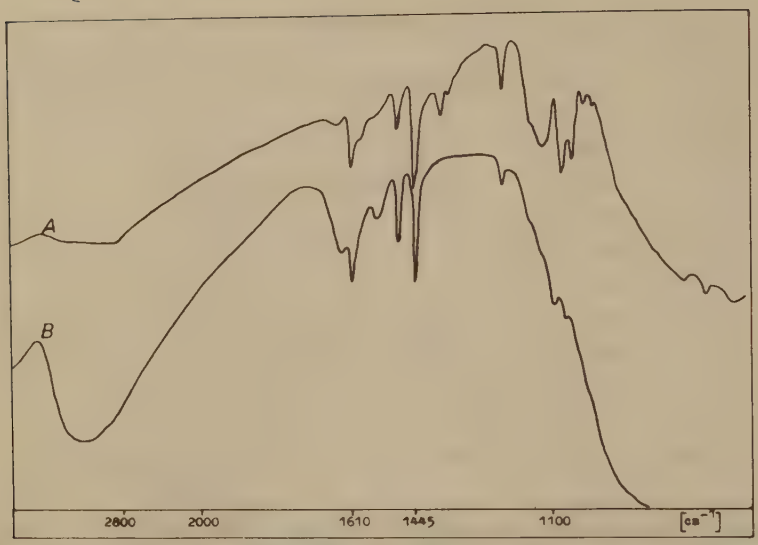


Abb. 15: Vergleich des MIR-Spektrogramms des mit Pyridin extrahierten TiO_2.aq (Kurve B) mit dem des mit 3 Molen H_2O in Pyridin hydrolysierten Produktes (Kurve A)

TiO_2.aq mit Pyridin, jedoch wesentlich schwächer als bei den Hydrolyseprodukten aus Äthanol und Dioxan, so daß anzunehmen ist, daß die Hydrolyse des Esters in Pyridin offensichtlich wegen der größeren Basizität des Reaktionsmediums im Gegensatz zur Hydrolyse in Äthanol und in Dioxan praktisch vollständig verlaufen ist.

Besonders aufschlußreich sind die NIR-Spektrogramme (Abb. 16): Es fehlt hier die $\nu_{OH} + \delta_{HOH}$ Kombinationsschwingungsbande vollständig (Kurve A, Abb. 16). Es ist also bei der praktisch quantitativ verlaufenen Hydrolyse des Titansäuretetraäthylesters in Pyridin einwandfrei kein freies H_2O durch das Hydrolysat adsorbiert worden. Die $2\nu_{OH}$- Valenzschwingungsbande ist dagegen zu erkennen, ebenso wie die $\nu_{OH} + \delta_{MeOH}$ - Kombinationsschwingungsbande bei 4310 cm^{-1}, die

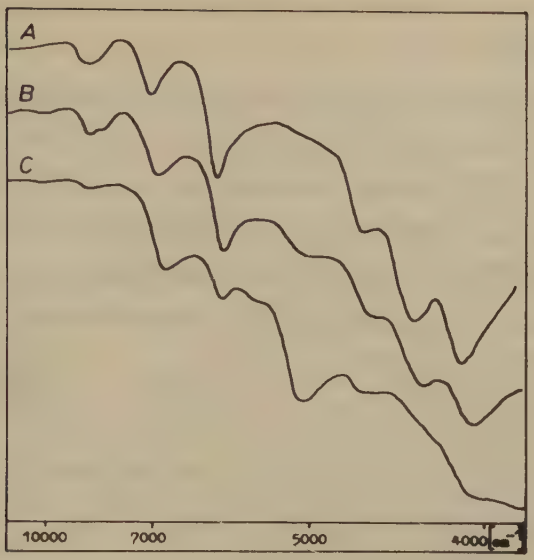


Abb. 16: Vergleich des NIR-Spektrogramms des mit Pyridin extrahierten TiO_2.aq (Kurve C) mit den Spektrogrammen des mit 3 Molen H_2O in Pyridin hydrolysierten Produktes: Kurve A sofort nach der Darstellung aufgenommen, Kurve B nach zweijähriger Lagerung im fest verschlossenen Behälter aufgenommen

beim mit Pyridin extrahierten Produkt fehlt.

Zur weiteren Untersuchung wurde das Hydrolyseprodukt zwei Jahre lang in einem fest verschlossenen Wägeglas aufbewahrt, das sich zusätzlich in einem Exsikkator über P_2O_5 befand. Nach dieser Lagerungszeit war das Gewicht der Probe unverändert. Bei einer Wiederholung der NIR-Aufnahme, bei der durch äußerst rasche Füllung der Küvette eine Adsorption von H_2O während der Vorbereitung ausgeschlossen wurde, zeigte das Spektrum der gleichen Substanz nunmehr im Gegensatz zur früheren Aufnahme deutlich eine $\nu_{OH} + \delta_{HOH}$ - Kombinationsschwingungsbande, die allerdings lange nicht so stark

war wie bei dem mit Pyridin extrahierten Titandioxid-aquatgel (Abb. 16, Kurve C).

Da bei der zweijährigen Lagerung und der Probenvorbereitung unmöglich Wasser aufgenommen worden sein konnte, ergibt sich als einzige Schlußfolgerung aus diesem Befund, daß sich Wasser aus den im Hydrolysat vorhandenen OH-Gruppen durch Abspaltung in einem Umfang gebildet haben muß, der durch die vorliegenden sterischen Verhältnisse gegeben war.

Durch dieses Ergebnis wären Uberlegungen von FREUND[58] experimentell bestätigt, wonach restliche, ortsfest gebundene, räumlich benachbarte OH-Gruppen bei der Lagerung miteinander reagieren können unter Bildung von H_2O, das aus dem Gitterverband herausdiffundiert.

Auf der Basis der Ergebnisse der infrarot-spektroskopischen Untersuchungen läßt sich nunmehr mit Sicherheit sagen, daß der bei den Hydrolyseprodukten festgestellte Glühverlust nur auf die Entfernung des locker gebundenen Pyridins zurückzuführen ist. Die Glühverluste entsprechen dabei einem Pyridingehalt je Mol TiO_2 von etwa

0,43 Molen bei dem Produkt mit dem Glühverlust von etwa 30%
0,32 Molen bei dem Produkt mit dem Glühverlust von etwa 24%
0,25 Molen bei dem Produkt mit dem Glühverlust von etwa 21%
0,19 Molen bei dem Produkt mit dem Glühverlust von etwa 16%

Die Pyridingehalte liegen also zwischen etwa 0,2 Molen und 0,4 Molen je Mol TiO_2 und entsprechen damit etwa der minimal bei der Vakuumtrocknung zurückgehaltenen Wassermenge je Mol TiO_2 (s. Tabelle 3) bzw. der nach der Extraktion mit Pyridin (s. Punkt 4.2.2) kalkulierten zurückgehaltenen Pyridinmenge (s. S. 29).

Infolge etwas unvorsichtiger Behandlung hatte das Trocknungsprodukt Nr. 5 des Hydrolysats aus Versuch 6 (s. Tabelle 5 und 10) offensichtlich bei der Einfüllung in die Küvette etwas Wasser adsorbiert, das sich im NIR-Spektrogramm durch eine schwach ausgeprägte $\nu_{OH} + \delta_{HOH}$ - Kombinationsschwingungsbande bei 5128 cm^{-1} bemerkbar machte. Bei der Erhitzung dieses Produktes im Platintiegel auf 150°C während 96 Stunden nimmt diese Absorptionsbande weitgehend ab. Dieses Bild änderte sich auch nicht mehr nach insgesamt 54-tägiger Erhitzung auf 150°C (s. Abb. 17). Das spricht also einwandfrei dafür, daß das ursprünglich festgestellte Wasser tatsächlich wohl erst nachträglich und sehr locker gebunden sein mußte. Bei 29stündigem Erhitzen auf 410°C waren im NIR-Spektrum die vom Pyridin stammenden Banden vollkommen verschwunden, dafür war die $\nu_{OH} + \delta_{HOH}$ - Kombinationsschwingungsbande bei 5181 cm^{-1} sehr deutlich sichtbar geworden. Das läßt nur die Schlußfolgerung zu, daß zur Aufrechterhaltung der Stabilität des Systems nach der Entfernung des Pyridins dieses durch Wasser ersetzt wurde.

Wie bereits unter Punkt 4.3 erwähnt, wurde ein Produkt der Hydrolyse aus Pyridin, und zwar das Hydrolysat aus Versuch Nr. 6, Trocknungsversuch Nr. 3 (vgl. Tabelle 10) mit einem Glühverlust von 47,1% differential-thermoanalytisch untersucht. In der Tabelle 11 sind die erhaltenen Peaks den bei der Ausgangssubstanz nach Punkt 4.1 erhaltenen Peaks gegenübergestellt. Weiterhin sind dort auch die Peaks einer DTA-Aufnahme von in der Kälte gemäß Punkt 5.4 dargestelltem und gefriergetrocknetem Hydrolysat aufgeführt.

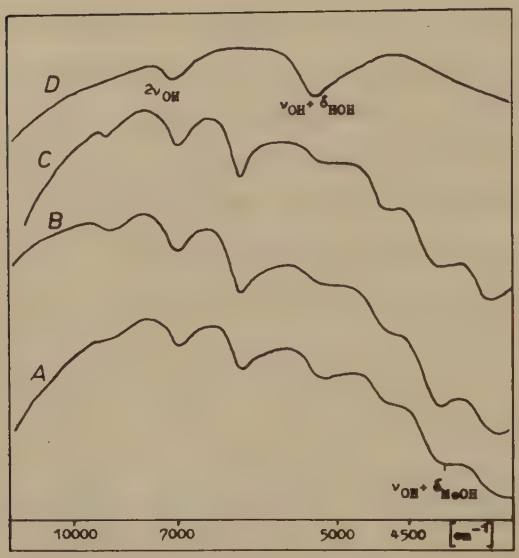


Abb. 17: NIR-Spektrogramme von mit zwei Molen H_2O in Pyridin hydrolysierten Produkten nach verschiedenartiger Nachbehandlung:

Kurve A: Substanz nach 80 tägiger Trocknung im Vakuum uber P_2O_5 (s. Tabelle 10)

Kurve B: Substanz nach weiterer 96 stündiger Temperung bei 150°C

Kurve C: Substanz nach insgesamt 54 tägiger Temperung bei 150°C

Kurve D: Substanz nach 29 stündigem Gluhen bei 410°C

Tabelle 11

Untersuchte Probe	aufgetretene Peaks				
	1.exoth. Peak	1.endoth. Peak	2.exoth. Peak	3.exoth. Peak	4.exoth. Peak
Ausgangs-substanz	95°C	179°C	260°C	377°C	858°C
Prod. aus Hydrolyse in Pyridin	----	185°C	395°C	----	(870°C)
Prod. aus Hydrolyse in der Kälte	----	179°C	281°C	----	(965°C)

wie schon unter Punkt 4.3 erwähnt und diskutiert fehlt beim pyridinhaltigen Präparat das erste exotherme Maximum bei 95°C, weiterhin ebenso das 3. exotherme Maximum. Die zunächst denkbare Annahme, daß das erste exotherme Maximum nur vom gleich darauf folgenden stark endothermen Minimum überdeckt wird, ist eben dadurch auszuschließen, daß das dritte exotherme Maximum ebenfalls fehlt, ohne daß eine endotherme Reaktion auf diesen Peak folgt. Somit scheint festzustehen, daß die beiden schwachen exothermen Peaks bei 95°C und 377°C tatsächlich, wie von BRAUN[62] angenommen, auf die Ausbildung von Nahbereichsordnungen bzw. auf das "Ausheilen" von Gitterfehlern bei der wasserhaltigen Ausgangssubstanz zurückzuführen sind; durch den Pyridingehalt der Probe wird offensichtlich der Rekristallisationsvorgang des amorphen Titandioxids zur Anatasmodifikation um mehr als 130° verschoben und kommt damit in den Temperaturbereich, in dem sich bei der wasserhaltigen Ausgangssubstanz schon die zweite, endgültige Ordnung des Gittersystems durch das erwähnte "Ausheilen" von Gitterstörungen vollzogen hat.

5.3 Hydrolyse mit feuchtem Stickstoffstrom sowie mit Kristallwasser aus anorganischen Salzen

Für die Hydrolyse des Titansäuretetraäthylesters durch einen feuchten Stickstoffstrom wurde unter starkem Rühren durch etwa 35 g Ester ein Stickstoffstrom hindurchgeleitet, der sich zuvor durch Passieren von drei mit Wasser gefüllten Waschflaschen mit Wasser gesättigt hatte. Nach vierstündigem Durchleiten des Stickstoffstromes war eine harte, feste Masse entstanden, die sich nicht mehr rühren ließ, so daß der Versuch abgebrochen werden mußte.

Das Hydrolyseprodukt hatte einen Glühverlust von 46,4 %, der also nicht sehr viel geringer war als die Gluhverluste desjenigen Hydrolyseproduktes, das durch Hydrolyse des Esters in alkoholischer Lösung mit einem Unterschuß an Wasser erhalten worden war (vgl. Punkt 5.2.1, Hydrolysat aus Versuch 4 in Tabelle 6). Die Hydrolyse mit dem feuchten Stickstoffstrom ist also äußerst unvollständig verlaufen, worauf auch das MIR-Spektrogramm (Abb. 18) hindeutet: Die ν OH - Valenzschwingungsbande bei 3270 cm^{-1} ist deutlich zu erkennen, während die δ HOH - Deformationsschwingungsbande nur angedeutet ist. Ebenso verhält es sich beim NIR-Spektrum, das nicht extra wiedergegeben wird. Auch dort war die $2\nu_{OH}$ - Valenzschwingungsbande gut zu erkennen, während die $\nu_{OH} + \delta_{HOH}$ - Kombinationsschwingungsbande nur angedeutet war.

Für die Hydrolyseversuche mit dem Kristallwasser von anorganischen Salzen kamen nur solche Salzhydrate in Frage, die in Äthanol löslich sind und ihr Hydratwasser leicht und definiert abgeben.

Nach ausführlichen Literaturstudien wurden die folgenden Hydrate für geeignet befunden:

$MgSO_4 \cdot 7\ H_2O$
$Cu(NO_3)_2 \cdot 3\ H_2O$
$NiSO_4 \cdot 7\ H_2O$
$FeSO_4 \cdot 7\ H_2O$

Die genau berechneten Mengen Salz und Titansäuretetraäthylester wurden getrennt in absolutem Alkohol gelöst und die Esterlösung rasch zu der des anorganischen Salzhydrates gegeben. Bei der Verwendung von 2 Molen H_2O je Mol Ester

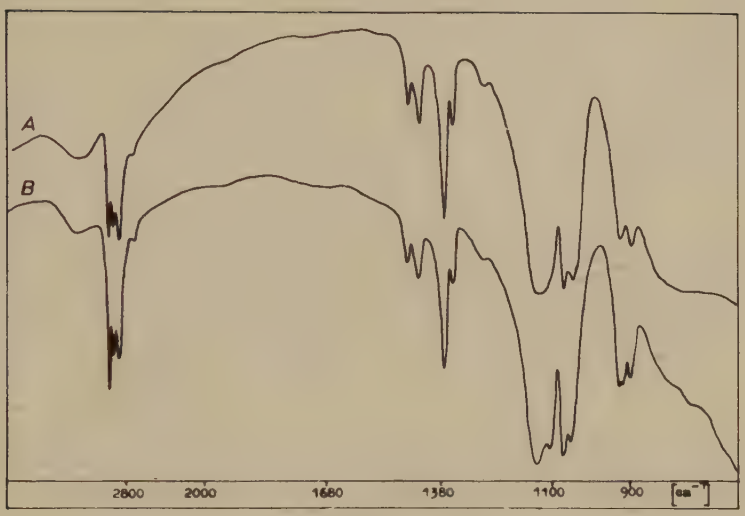


Abb. 18: MIR-Spektrogramme von einem mit feuchtem Stickstoffstrom hydrolysierten Titansäureester (Kurve A) und von einem mit dem Kristallwasser von $MgSO_4$ hydrolysierten Ester (Kurve B)

fiel jedoch kein Niederschlag aus. Erst nach Zugabe eines Überschusses an Esterlösung und starkem Einengen der Reaktionsmischung im Rotationsverdampfer wurde eine sehr geringe Menge eines Niederschlages erhalten, die sich nach mehrmonatigem Aufbewahren der Lösung im Kühlschrank geringfügig vermehrte und dann kristallin erschien, für eine Bestimmung des Glühverlustes jedoch nicht ausreichte.

Die Reaktionsprodukte zeigten in ihren MIR-Spektrogrammen (Abb. 18 und 19) das Bild von unvollständig hydrolysierten Estern und ähnelten hierbei sehr stark dem Hydrolyseprodukt aus der Hydrolyse des reinen Esters mit feuchtem Stickstoff.

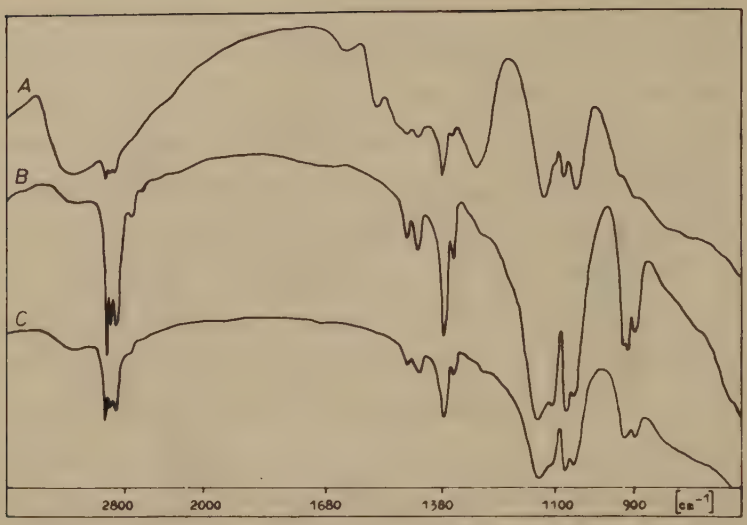


Abb. 19: MIR-Spektrogramme von Titansäureestern, die durch Hydrolyse von Titansäuretetraäthylester mit dem Kristallwasser der folgenden anorganischen Salze erhalten wurden:

Kurve A: $Cu(NO_3)_2 \cdot 3\ H_2O$

Kurve B: $NiSO_4 \cdot 7\ H_2O$

Kurve C: $FeSO_4 \cdot 7\ H_2O$

5.4 Hydrolyse in der Kälte mit Wasserüberschuß

Das hierbei angewandte Hydrolyseverfahren unterschied sich von dem bei der Herstellung der Ausgangssubstanz gemäß Punkt 4.1 angewandten Verfahren lediglich in zwei Punkten: Während der Hydrolyse wurde die Reaktionsmischung mit einer Eis-Kochsalz-Mischung gekuhlt, weiterhin erfolgte nach dem Abzentrifugieren und Vortrocknen des noch stark wasserhaltigen Hydrolysats in der elektrischen Gefriertrocknung die weitere Trocknung ebenfalls in der Kälte mit Hilfe der Gefriertrocknungsanlage G 08 von Leybold (Beschreibung s. Punkt 5.2.3).

Im einzelnen wurde wie folgt verfahren:

104,5 g Titansäuretetraäthylester wurden in 503,4 g 99,9%igem Äthanol gelöst und unter Eis-Kochsalz-Kuhlung und Ruhren innerhalb von 30 Minuten zu 3750 ml bidest. Wasser zugetropft. Nach dem Absetzen des Hydrolyseproduktes und dem Absaugen des überstehenden Wassers wurde noch viermal bidest. Wasser zugegeben und nach dem Ruhren und Absetzen des Niederschlags wieder abgesaugt, wobei alle Operationen unter Eiskuhlung erfolgten. Das TiO_2.aq wurde sodann abzentrifugiert und neun Tage wie die Ausgangssubstanz zu 4.1 in der elektrischen Gefriertrocknung vorgetrocknet, wobei ein Produkt mit einem Gluhverlust von 29,6% erhalten wurde.

Die weitere Trocknung erfolgte wie erwähnt in der Gefriertrocknungsanlage G 08 unter Verwendung von flussigem Stickstoff. Während der Nacht wurde das Hydrolyseprodukt im Gefrierfach eines Kuhlschranks bei etwa -16°C aufbewahrt.

Nach insgesamt etwa 50 stündiger Gefriertrocknung wurde durch das o.a. Verfahren ein TiO_2.aq mit einem Glühverlust von 13,3% erhalten, das somit hinsichtlich seines Restwassergehaltes dem nach Punkt 4.1 hergestellten Ausgangsprodukt für die Trocknungsversuche nach 4.2 entsprach. Eine weitere Trocknung war auf die beschriebene Weise nicht mehr möglich.

Das Produkt ähnelte in seinem MIR-Spektrum dem der Ausgangssubstanz zu Punkt 4.1 weitgehend, wobei lediglich die ν OH-Valenzschwingungsbande etwas flacher war.

Bei der DTA-Untersuchung zeigten sich jedoch gegenuber der DTA-Aufnahme der Ausgangssubstanz erhebliche Unterschiede (DTA-Aufnahme s. Abb. 6 unter Punkt 4.3; Aufstellung der aufgetretenen Peaks s. Tabelle 11): Es fehlen auch hier (s. Punkt 5.2.3) das 1. und das 3. exotherme Maximum, und der 2. exotherme Peak aus der Kristallisation des amorphen TiO_2 zum Anatas war um etwa 20° verzögert. Möglicherweise werden durch die langsamere Entwässerung in der Kälte die Nahbereichsordnungen schon vorgebildet, so daß es auch bei der Erhitzung im Verlaufe der DTA zu einer gleichmäßiger verlaufenden Kristallisation kommt, die dann etwas später abgeschlossen ist.

6. AUSWERTUNG DER ERGEBNISSE

In der Tabelle 12 sind die wichtigsten Analysenergebnisse der Trocknungs- und Extraktionsversuche, der differentialthermoanalytischen Untersuchungen sowie der Hydrolyseversuche nochmals übersichtlich zusammengestellt.

Es ist deutlich zu erkennen, daß bei den normalen Trocknungsversuchen sowie den Extraktionsversuchen mit unpolaren Extraktionsmitteln der Wassergehalt des TiO_2.aq, das am Anfang etwa 0,7 Mole H_2O je Mol TiO_2 enthalten hatte, auf die Hälfte, d.h. auf minimal etwa 0,34 Mole H_2O je Mol TiO_2 reduziert werden konnte. Die Werte schwanken im einzelnen zwischen 0,34 und 0,42 Molen H_2O je Mol TiO_2.

Auch bei der Extraktion mit flüssigem Ammoniak wurde der Wassergehalt praktisch nicht weiter reduziert.

Bestätigt wurden diese Ergebnisse durch die DTA-Untersuchungen; nach Beendigung der Wasserabgabe bei 212°C hatten die Proben immer noch einen Wassergehalt entsprechend etwa 0,37 Molen H_2O je Mol TiO_2.

Die Übereinstimmung der Analysenergebnisse der DTA-Untersuchung mit denen der Trocknungs- und Extraktionsversuche deutet darauf hin, daß es sich bei den Ergebnissen nicht um zufällige Werte handeln kann, sondern daß vielmehr das Restwasser zwar nach den Ergebnissen der infrarotspektroskopischen Untersuchungen auch physikalisch gebunden sein muß, diese Bindung jedoch entweder stärker ist als die des übrigen adsorptiv gebundenen Wassers, oder daß die Entfernung des Restwassers durch andere, strukturbedingte Gegebenheiten verhindert wird.

Tabelle 12

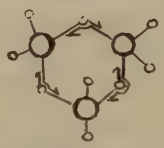
Präparation der Titandioxide	Analysenergebnisse		
	Glühverlust (%)	Wassergehalt Mole H_2O/Mol TiO_2	Lösungsmittelretention L Mole L/Mol TiO_2
Trocknung i.V., 20°C	8,5	0,42	--
Trocknung i.V., 75°C	7,6	0,37	--
Extraktion mit Bzl., Trocknung i.V., 20°C	8,3	0,40	--
wie vorst., jedoch Trocknung i.V., 75°C	7,1	0,34	--
Extraktion mit Petroläther + Trocknung i.V., 20°C	8,7	0,42	--
wie vorst., jedoch Trocknung i.V., 75°C	7,3	0,36	--
Extraktion mit NH_3	12,5	0,32	0,33
wie vorst., + Trocknung i.V., 75°C	8,6	0,26	0,16
Extraktion mit Pyridin	22,1	(0,32)$^{+)}$	(0,21)$^{+)}$
Extraktion mit Aceton	20,2	(0,32)$^{+)}$	(0,28)$^{+)}$
Extraktion mit Dioxan	21,8	(0,32)$^{+)}$	(0,19)$^{+)}$
Extraktion mit Äthanol	17,3	(0,32)$^{+)}$	(0,24)$^{+)}$
DTA bis zur Beendigung des 1. exothermen Peaks	13,3	0,68	--
DTA bis zur Beendigung des endothermen Peaks	7,6	0,37	--
Hydrolyse mit H_2O in Äthanol	31,1	+ (Spuren)	0,98$^{++)}$
Hydrolyse mit H_2O in Dioxan	27	+ (Spuren)	0,8$^{++)}$
Hydrolyse mit H_2O in Pyridin	16 - 30	-	0,19 - 0,43

$^{+)}$kalkuliert auf der Basis der Extraktionsergebnisse mit NH_3

$^{++)}$Produkt unvollständig hydrolysiert

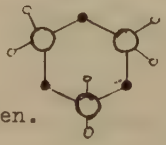
Den Schlüssel für eine Erklärung bietet möglicherweise das bei der DTA-Untersuchung des TiO_2.aq festgestellte erste exotherme Maximum bei 95°C, das vielleicht auf die Ausbildung von Nahbereichsordnungen im Titandioxidaquatgel zurückgeführt werden kann.

HARRIS und WHITAKER[70] diskutierten in einer Arbeit über Oberflächeneigenschaften von Titandioxidaquatgelen, in der sie die Abhängigkeit von Porenradien und Oberflächengröße der aktiven Hydrolyseprodukte (aus Gasadsorptionsmessungen bei tiefen Temperaturen) von den Hydrolysebedingungen und der Art der Ausgangssubstanz untersuchten, den Hydrolysemechanismus, der zur Bildung unterschiedlich großer Poren unter den jeweiligen Bedingungen führt. Danach können Poren schon in situ während der Hydrolyse von Titanalkoxiden durch Kondensation zwischen benachbarten Ti-O-Ti-Ketten gebildet werden. Vor der Hydrolyse sind die Titantetraalkoxide aller Wahrscheinlichkeit nach über Ti-OR...RO-Ti-Brücken in Ringen zu Trimeren assoziiert (Zeichnung nach HARRIS und WHITAKER ohne Berücksichtigung der wahren Größenverhältnisse):



○ = Ti
o = OR

Als Primärschritt der Hydrolyse ist daher anzunehmen, daß die bevorzugte Hydrolyse innerhalb des Rings auftritt, wo Koordinationen schon existieren. Dabei entsteht eine cyclische Struktur:



aus drei TiO-Einheiten.

○ = Ti
o = OR
● = O in Ti-O-Ti

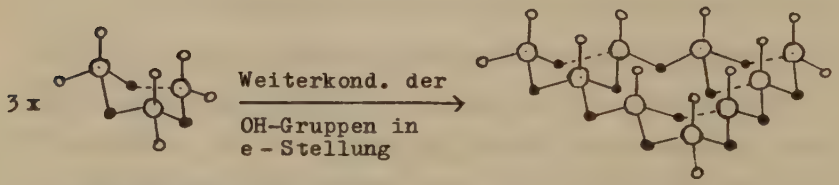
Wenn die Beweglichkeit im System infolge von teilweiser Solbildung eingeschränkt ist, verbinden sich benachbarte Ringe unter Bildung kleiner Poren, wobei die Kondensation zwischen anstoßenden Trimer-Einheiten allerdings aus sterischen Gründen nur in bestimmten Richtungen auftreten kann, so daß das gebildete TiO_2.aq zunächst eine offene Struktur hat. Für die vorliegende Arbeit ist die von HARRIS und WHITAKER wahrscheinlich gemachte primäre Bildung von cyclischen Trimer-Einheiten von Interesse.

Die bei den stärkeren Trocknungsmethoden erhaltenen Ergebnisse mit einem Minimalwert von etwa 0,34 Molen H_2O je Mol TiO_2 deuten die Möglichkeit an, daß offenbar je Trimer-Einheit ein H_2O-Molekül gebunden wird, entsprechend einem theoretischen Wassergehalt von 7,0%, wenn alle TiO-Einheiten auch Trimeren-Einheiten angehören. Die Art bzw. die besondere Festigkeit der Bindung dieses Wassers könnte folgendermaßen gedeutet werden:

Bei vollständiger Hydrolyse von Titansäuretetraäthylester entsteht, wie auf S. 74 erläutert, primär die erwähnte Trimer-Einheit. Sind in dieser primären Trimer-Einheit alle OR-Gruppen zu OH-Gruppen hydrolysiert, so enthielte dieses Produkt praktisch OH-Gruppen im Äquivalent von drei Molen Wasser, entsprechend einem Wassergehalt von 18,4%. Dieses Produkt ist nicht stabil, sondern es kondensieren, wie oben erwähnt, benachbarte Trimer-Einheiten unter H_2O-Abspaltung.

Nimmt man unter Vorwegnahme der Ergebnisse bei der schonenden Hydrolyse mit kleinen Wassermengen in starker Verdünnung

und deren Deutung an, daß an dieser Weiterkondensation zunächst nur diejenigen OH-Gruppen beteiligt sind, die sich in einer bestimmten Stellung bzw. Lage in der Ebene (in äquatorialer Stellung, e-Stellung, vgl. S. 82) befinden, so entstehen in Nahbereichen bei der Weiterkondensation der primären Hydrolyseprodukte, der Trimer-Einheiten, zunächst Kondensationsprodukte in zweidimensionaler Raumordnung:



Primärprodukt der vollständigen Hydrolyse in räumlicher Darstellung

O = Ti

● = O in Ti-O-Ti

o = OH

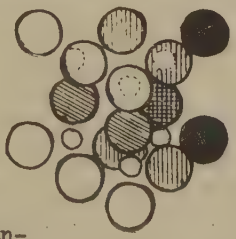
Kondensationsprodukt aus 3 Primärprodukten in zweidimensionaler Raumordnung (perspektivische Ansicht)

Das Kondensationsprodukt aus drei Primärprodukten gemäß vorstehendem Schema enthielte noch OH-Gruppen in axialer Stellung (a-Stellung), z.T. auch noch in e-Stellung entsprechend einem Wassergehalt von etwa 13%, was wohl mehr zufällig dem Wassergehalt der für die Extraktionsversuche verwendeten Ausgangssubstanz von 13,5% entspricht. Bei der quantitativen Weiterkondensation in der erwähnten zweidimensionalen Raumordnung wäre, wie sich leicht berechnen läßt, ein Produkt mit einem Wassergehalt von etwa 10% zu erwarten, wenn nur die zur dreidimensionalen Weiterkondensation erforderlichen OH-Gruppen in a-Stellung, d.h. eine OH-Gruppe je TiO_2, übrigblieben.

Für diese dreidimensionale Weiterkondensation in größerem Umfange ist möglicherweise eine gewisse Energieschwelle zu uberwinden dergestalt, daß durch Wärmezufuhr und damit durch Erhöhung der Beweglichkeit der Kondensate diesen die Möglichkeit gegeben wird, in eine für die Vernetzung zu einer dreidimensionalen Ordnung günstigere sterische Lage zu gelangen. Es fällt in diesem Zusammenhang bei Betrachtung der Ergebnisse in Tabelle 12 auf, daß alle Trocknungsverfahren bei Raumtemperatur in den Trocknungsprodukten Wassergehalte von 8,3% bis 8,7% erbrachten, was allerdings auch schon für dreidimensionale Vernetzung spricht, während alle Trocknungsverfahren bei höheren Temperaturen (75°C) noch niedrigere Werte (7,1% bis 7,6%) erbrachten, was für entsprechende noch stärkere dreidimensionale Kondensation spricht.

Als günstigste sterische Lage ist eine Nahbereichsordnung anzusehen, bei der sich die noch freien OH-Gruppen separater Kondensationsprodukte so gegenüber stehen, daß eine weitere Kondensation unter Bildung einer dreidimensionalen Vorordnung möglich wird. Möglicherweise wäre auf diese Weise der bei den DTA-Untersuchungen festgestellte erste exotherme Peak bei 95°C anschaulich formal gedeutet. Die Kondensation der freien OH-Gruppen sterisch günstig gegenüberliegender Trimeren-Einheiten würde dann zu der folgenden Teilstruktur führen:

Darstellung als übereinandergefügte Tetraeder

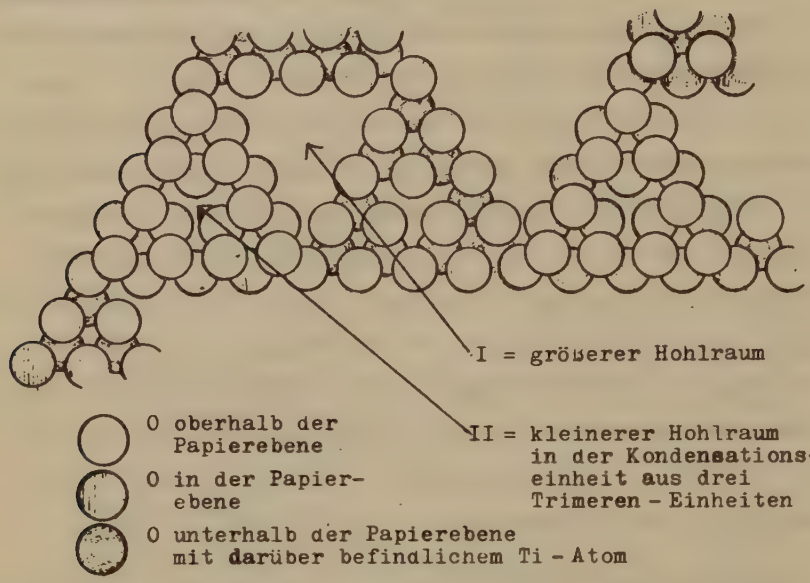


O in 1., 2., 3., 4. und 5. Reihe (von links nach rechts)

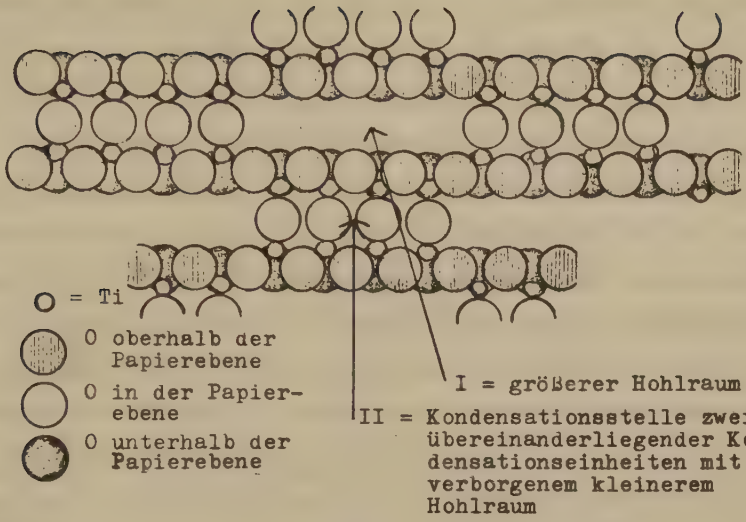
○ = Ti

sterische Darstellung des Tetraeders unter besserer Berücksichtigung der Größenverhältnisse Ti : O

Von oben betrachtet hätte die zweidimensional vernetzte Grundstruktur etwa das folgende Aussehen :



Es ist offensichtlich, daß nur eine Blattstruktur zu erreichen ist, wenn die freien OH - Gruppen aller Kondensationseinheiten aus drei Primärprodukten (vgl. S. 76) nur in eine Richtung weisen. Es ist daher anzunehmen, daß eine alternierende, mindestens eine variierende Ausrichtung der OH - Gruppen der verschiedenen Kondensationseinheiten nach unten und nach oben vorliegen wird. Das wurde im oben angegebenen Schema so weit wie möglich zum Ausdruck gebracht. Auf diese Weise erst wäre eine weitergehende räumlich-dreidimensionale Vernetzung möglich und leicht verständlich, wie in der Seitenansicht auf S. 79 schematisch dargestellt ist. Es ist zu erkennen, daß bei der Kondensation der übereinanderliegenden Kondensationseinheiten offensichtlich Hohlräume bestimmter Größe entstehen, und zwar größere, in der Seitenansicht



sichtbare Hohlräume (I) sowie in den Kondensationsstellen (II) zwischen den beiden übereinanderliegenden zweidimensionalen Kondensationseinheiten in der Seitenansicht unsichtbare, kleinere Käfige II.

Es ist anzunehmen, daß das bei den Versuchen festgestellte, fester gebundene Wasser in Hohlräumen eingeschlossen ist. In welchen der möglichen Hohlräume das der Fall ist, ist nicht mit Sicherheit zu sagen. Eine Einlagerung von je zwei Molekülen Wasser in dem aus der tetraedrischen Darstellung auf S. 77 sichtbaren Innenraum erscheint, falls überhaupt, nur unter großer Deformation der Struktur möglich. Wahrscheinlicher ist die Einlagerung von je sechs Molekülen Wasser in dem oben beschriebenen Käfig II, der durch die Kondensation von zwei übereinander angeordneten Kondensationseinheiten aus je drei Trimeren - Einheiten entsteht. Die Hohlräume I erscheinen zu groß und dürften auch zu unre-

gelmäßig angeordnet zu sein, als daß eine Einlagerung von gerade 1 Mol H_2O je Mol $(TiO_2)_3$ denkbar wäre.

Auf jeden Fall steht fest, daß ohne Zerstörung der Nahbereichsordnung nur noch dasjenige Wasser entfernt werden kann, das sich auf der Porenoberfläche befindet, nicht jedoch das in den Hohlräumen includierte Wasser. Wahrscheinlich wird die Nahbereichsordnung durch die Wasserinclusion erst stabilisiert, was auch dadurch gestützt wird, daß in Abwesenheit von Wasser, z.B. bei den Hydrolyseprodukten mit definierten Wassermengen in Pyridin bei starker Verdünnung, bei denen praktisch kein adsorptiv gebundenes Wasser enthalten war, sich eine Nahbereichsordnung nach dem Ergebnis der entsprechenden DTA - Untersuchung nicht ausbildete.

Aus den DTA - Untersuchungen (s. Abb. 4) geht deutlich hervor, daß die Kristallisation des amorphen TiO_2.aq zum Anatas bei 260°C mit starker exothermer Wärmetonung vor sich geht. Im Temperaturbereich von etwa 212°C (vgl. S. 38) bis 260°C wird also die bis dahin metastabile Nahbereichsordnung spontan zugunsten der kristallinen Anatas - Modifikation zerstört, wobei dann das in den Käfigen includierte Wasser entfernt wird. Vielleicht sind die Strukturmerkmale des Anatas in der Nahbereichsordnung bereits angedeutet; es liegt mindestens der Gedanke nahe, daß die Bildung des Anatas von einer Verschiebung der Kondensationseinheiten einer Ebene als erstem Schritt unter teilweiser Auffüllung der Hohlräume eingeleitet wird. Weitere Betrachtungen hierüber wären jedoch reine Spekulation.

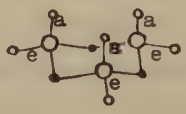
Für die ausführlich diskutierte Möglichkeit der Deutung der

Trocknungs- und Extraktionsergebnisse sprechen auch die Ergebnisse der infrarotspektroskopischen Untersuchungen. Während die ν OH - Valenzschwingungsbande bei etwa 3360 cm^{-1} in der Ausgangssubstanz infolge eines starken Wasserstoff-Brückenbindungseffektes sehr unsymmetrisch verläuft, verläuft sie bei der Substanz nach der Beendigung des endothermen Peaks bei der DTA - Untersuchung wesentlich symmetrischer. Das bedeutet, daß das danach noch enthaltene Restwasser in Höhe von 7,6% in einer definierteren Molekülform und Bindungsart vorliegt als das Wasser der Ausgangssubstanz.

Bei der Hydrolyse von Titansäuretetraäthylester mit molaren Mengen an Wasser oder der doppelten molaren Wassermenge in Äthanol oder in Dioxan wurden nur unvollständig hydrolysierte Produkte erhalten. Bei der Verwendung von Äthanol als Lösungsmittel für das Hydrolysemittel und für den Ester entsprachen die Hydrolysate ziemlich genau einer Monoäthoxyverbindung des Titandioxids, bei Verwendung von Dioxan als Lösungsmittel war die Hydrolyse nur relativ geringfügig weiter fortgeschritten.

Eine Deutung für diese Ergebnisse könnte vielleicht ebenfalls auf der Basis des von HARRIS und WHITAKER[70] diskutierten Hydrolyseverlaufs gegeben werden: Wenn sich nach dem Primärschritt der Hydrolyse von jeweils dreimal zwei nebeneinandergelagerten Estergruppen von drei ringförmig angeordneten Titansäuretetraäthylestermolekülen und anschließender Kondensation eine Trimer - Einheit ausgebildet hat, so verbleiben in dieser Einheit zunächst sechs Estergruppen, und zwar drei Estergruppen in axialer Stellung (a)

und drei Estergruppen in äquatorialer Stellung (e), wenn man sich der Terminologie bei Cyclohexanen bedient.



O = Ti
• = O in Ti-O-Ti
o = OR

Wenn man nun weiter annimmt, daß im weiteren Verlauf durch Ausbildung bestimmter Nahbereichsordnungen, etwa durch Übereinanderlagerung von je zwei Trimer-Einheiten unter Ausbildung von Ti-OR...RO-Ti-Brücken zwischen den Estergruppen in a-Stellung die Reaktionsfähigkeit dieser Estergruppen mit H_2O gegenüber der der Estergruppen in e-Stellung zunächst etwas vermindert wäre, so ließe sich die Ausbildung der Monoäthoxyverbindung zwanglos in der Weise erklären, daß im Sekundärschritt der Hydrolyse die Ester in e-Stellung hydrolysiert werden und Kondensation mit den e-Stellungen benachbarter Trimer-Einheiten eintritt.

Trotz der unvollständigen Hydrolyse enthielten die Hydrolysate nach dem Ergebnis der infrarotspektroskopischen Analyse schon Spuren adsorbierten Wassers.

Im Gegensatz dazu wurde bei der Hydrolyse von Titansäuretetraäthylester mit molaren Mengen an Wasser oder einem höchstens 50%igen Überschuß an Wasser in Pyridin als Lösungsmittel ein vollständig hydrolysiertes Produkt erhalten, in dem bei sorgfältigster Versuchsdurchführung auch kein adsorbiertes Wasser mehr festgestellt werden konnte, sondern lediglich noch Hydroxidgruppen. Ganz offensichtlich wurde durch das stärker polare Pyridin die Ausbildung von Nahbereichsordnungen verhindert und dadurch eine vollständige

Hydrolyse aller Estergruppen gewährleistet. In der DTA - Aufnahme fehlte dementsprechend der mit der Bildung oder Verstärkung der Nahbereichsordnungen gedeutete exotherme Peak bei 95°C. Das Reaktionsprodukt aus Pyridin unterschied sich schon äußerlich von den Reaktionsprodukten der Hydrolyse aus Äthanol und Dioxan: Im Gegensatz zu diesen war es gallertartig und enthielt noch wechselnde Mengen an Pyridin, und zwar 0,19 bis 0,43 Mole Pyridin je Mol TiO_2.

Nach längerer Lagerungszeit eines Hydrolysats aus der Hydrolyse in Pyridin unter Bedingungen, die eine Feuchtigkeitsaufnahme von außen absolut ausschlossen, trat in der Probe bei der erneut durchgeführten NIR - Analyse deutlich die $\nu_{OH} + \delta_{HOH}$ - Kombinationsschwingungsbande auf, die vorher nicht beobachtet worden war.

Dieses Ergebnis läßt nur eine Schlußfolgerung zu, daß sich Wasser aus den im Hydrolysat vorhandenen OH - Gruppen durch Abspaltung in einem Umfang gebildet haben muß, der durch die vorliegenden sterischen Verhältnisse gegeben war. Durch dieses Ergebnis wären Überlegungen von FREUND[58)] experimentell bestätigt, wonach restliche, ortsfest gebundene, räumlich benachbarte OH - Gruppen bei der Lagerung miteinander unter Bildung von H_2O reagieren können.

7. ZUSAMMENFASSUNG

Die Hydrolyse von Titansäuretetraäthylester mit Wasserüberschuß ergab nach Abzentrifugieren des Hydrolysats und Vortrocknung ein Titandioxidaquatgel mit einem Ausgangswassergehalt von 13,5%. Bei der weiteren Vakuumtrocknung dieses TiO_2.aq bei Zimmertemperatur und erhöhter Temperatur sowie bei der Extraktion mit unpolaren Lösungsmitteln wurden Trocknungsprodukte erhalten, deren Wassergehalte unabhängig von den angewandten Trocknungsverfahren zwischen etwa 0,34 und 0,42 (Mittelwert 0,39) Molen H_2O je Mol TiO_2 lagen.

Die differentialthermoanalytische Untersuchung erbrachte im Zusammenhang damit zwei Ergebnisse, die eine Deutung der Ursachen für die angegebenen, in ziemlich engen Grenzen übereinstimmenden und reproduzierbaren Trocknungsergebnisse ermöglichen:

a) Es wurde in der DTA - Aufnahme der Ausgangssubstanz bei 95°C ein exothermes Maximum festgestellt, das auf das Entstehen einer Nahbereichsordnung im amorphen TiO_2.aq deutet. Das Fehlen dieses Peaks bei der DTA - Aufnahme eines aus Pyridin hydrolysierten Titandioxids, das praktisch kein adsorptiv gebundenes Wasser, sondern nur Pyridin enthielt, beweist eindeutig, daß für die Ausbildung der Nahbereichsordnung die Anwesenheit von Wasser erforderlich ist.

b) Beim weiteren Erhitzen wurde zunächst lockerer gebundenes Wasser abgegeben. Nach Beendigung dieser Wasserabgabe (endothermer Peak bei 179°C) hatte die Substanz jedoch auch bei 212°C noch einen Wassergehalt entsprechend 0,37 Molen H_2O je Mol TiO_2, was den oben genannten Trocknungsergebnissen entspricht.

Nach den Ergebnissen von HARRIS und WHITAKER[70] entstehen

bei der Hydrolyse von Titantetraalkoxiden auf Grund einer gewissen Vorordnung der Estermoleküle als primäre Hydrolyseprodukte Trimeren - Einheiten, d.h. Einheiten mit cyclischer Struktur aus je drei TiO-Gruppen innerhalb des Ringes. Es wird nun ad hoc angenommen, daß sich bei der weiteren Kondensation zunächst zweidimensionale Kondensationseinheiten aus je drei Trimer - Einheiten bilden. Wenn man sich das Zustandekommen der Nahbereichsordnung so vorstellt, daß sich je zwei Kondensationseinheiten übereinanderlagern und dreidimensional kondensieren, so entsteht dabei ein Hohlraum, in dem das nach den Analysenergebnissen gefundene Restwasser, ein Molekül H_2O je Trimer - Einheit, d.h. sechs Moleküle H_2O je dreidimensionaler Kondensationsstelle aus insgesamt sechs Trimer - Einheiten, stärker gebunden wäre als auf der Oberfläche von Poren adsorptiv gebundenes Wasser und erst nach Zerstörung dieser Nahbereichsordnung entfernt werden könnte.

Es wird eine sterische Möglichkeit für das Aussehen dieser Nahbereichsordnung schematisch entwickelt und diskutiert. Erst der Zusammenbruch dieser Nahbereichsordnung nach Überschreiten einer bestimmten Energieschwelle bringt also mit der Zerstörung der Hohlräume die Entfernung des Wassers bis auf einen Restwassergehalt in der kristallinen Anatas-Modifikation in der Größenordnung von 2,5% mit sich.

Es ist weiterhin anzunehmen, daß durch die Inclusion des Wassers in den Hohlräumen die Nahbereichsordnung stabilisiert wird, dies um so mehr, als bei Fehlen von Wasser das Auftreten dieser Nahbereichsordnung nicht festgestellt

wurde. Auch die große Spontaneität, mit der die Wasserentfernung nach Überschreiten der Energieschwelle und die Kristallisation zu Anatas bei stark exothermer Wärmetönung zusammengehen, deutet darauf hin, daß vorher ein metastabiler, d.h. durch den Wassereinbau stabilisierter Vorordnungszustand im amorphen TiO_2.aq bestanden haben muß; während nach dem Ergebnis der DTA - Untersuchungen das Produkt noch bei 212°C 0,37 Mole H_2O je Mol TiO_2, also offensichtlich Nahbereichsordnungen enthält, befindet sich der Kristallisationsvorgang mit der Zerstörung der Nahbereichsordnungen schon bei 260°C auf dem Höhepunkt.

Bei der Hydrolyse von Titansäuretetraäthylester mit definierten Wassermengen in starker Verdünnung in Äthanol oder in Dioxan wurden nur unvollständig hydrolysierte Produkte erhalten, die bei Verwendung von Äthanol als Lösungsmittel ziemlich genau einer Monoäthoxyverbindung des TiO_2 entsprachen. Eine Deutung hierfür wird ebenfalls auf der Basis des von HARRIS und WHITAKER[10] diskutierten Verlaufs der Hydrolyse gegeben. Trotz des unvollständigen Hydrolyseverlaufs enthielten die Hydrolysate nach dem Ergebnis der infrarotspektroskopischen Untersuchungen schon Spuren adsorbierten Wassers.

Im Gegensatz dazu wurde bei der Hydrolyse mit definierten Wassermengen in Pyridin in starker Verdünnung ein vollständig hydrolysiertes Produkt erhalten, in dem bei sorgfältigster Versuchsdurchführung auch kein adsorbiertes Wasser mehr festgestellt werden konnte, sondern lediglich noch Hydroxid - Gruppen. Offensichtlich reagiert bei der Hydroly-

se in Pyridin der basische Stickstoff des Pyridins mit dem sauren Wasserstoff der OH - Gruppen des TiO_2. Durch diese Pyridiniumstufe wird die Ausbildung von Nahbereichsordnungen verhindert und gleichzeitig die vollständige Hydrolyse aller Estergruppen gewährleistet. Dementsprechend fehlt bei der DTA - Aufnahme der erste exotherme Peak bei 95°C.

Nach längerer Lagerung des Hydrolysats aus der Hydrolyse in Pyridin unter Bedingungen, die eine Feuchtigkeitsaufnahme von außen absolut ausschlossen, wurde in der Probe bei einer erneut durchgefuhrten NIR - Analyse die Anwesenheit geringer Wassermengen festgestellt, die nach FREUND[58] nur durch Reaktion restlicher, ortsfest gebundener, räumlich benachbarter OH - Gruppen bei der Lagerung entstanden sein können.

8. ERLÄUTERUNGEN ZUR DURCHFÜHRUNG DER INFRAROTSPEKTROSKOPISCHEN UNTERSUCHUNGEN

8.1 Untersuchungen im mittleren Infrarot - Bereich (MIR)

Die MIR - Untersuchungen wurden mit dem Beckman Infrarotspektrographen IR - 7 im Meßbereich von 600 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1}, der zwischen 2000 cm^{-1} und 4000 cm^{-1} im Verhältnis 4 : 1 gestaucht war, durchgefuhrt. Der Infrarotspektrograph ist mit Doppelmonochromator, mit NaCl - Prisma und Gitter, ausgerüstet. Es wurde nach dem Zweistrahlenverfahren gemessen, wobei im Vergleichskanal die IR-Strahlung durch eine KBr - Leerpille geschwächt wird, um die Wasserbanden des KBr zu kompensieren. Zur Messung wurden jeweils 5 mg der Probe mit 1 g KBr zur Pille gepreßt. Die Temperatur an der Pille in der Meßkammer betrug 30°C bis 40°C.

8.2 Untersuchungen im nahen Infrarot - Bereich (NIR)

Die NIR - Reflexionsspektren im Bereich von 2600 nm bis 700 nm (3846 cm^{-1} bis 14286 cm^{-1}) wurden mit dem automatisch arbeitenden Spektralphotometer DK 2 der Fa. Beckman, das mit Reflexionsansatz versehen ist, aufgenommen. Die Monochromatoreinheit ist mit einem Quarzprisma ausgerüstet. Gearbeitet wurde nach dem Doppelstrahlenverfahren (Meßstrahlengang und Vergleichsstrahlengang). Als Standard diente frisch bereitetes MgO, das ständig mit pulverisiertem, entwässertem KCl überprüft wurde. Die Korngrößen der zur Messung verwendeten Präparate lagen zwischen 33 /um und 68 /um, um eine optimale Lichtempfindlichkeit zu gewährleisten.

Die Bestimmung der Lichtabsorption der hier verwendeten pulverförmigen festen Stoffe ist durch die Schwierigkeit

der Herstellung reproduzierbarer dünner Schichten für Durchlichtmessungen erschwert. Deshalb wurde von KORTÜM und Mitarbeitern[71)72)] ein Verfahren zur Untersuchung pulverförmiger Substanzen entwickelt. Die Absorptionsspektren fester Stoffe werden in Reflexion aufgenommen, wobei die vom Präparat reflektierte Strahlung im Vergleich zu der vom nichtabsorbierenden Weißstandard (MgO) reflektierten Strahlung gemessen wird.

Die bei pulverförmigen Präparaten auftretende reflektierte Strahlung besteht aus zwei Anteilen, der regulären Reflexion (Oberflächen- oder Spiegelreflexion) und dem diffusen Anteil, der durch das Eindringen des Lichtstrahls in die Probe, teilweise Absorption und mehrfache Streuung zustande kommt. Bei Remissionsmessungen ist es deshalb wichtig, die reguläre Reflexion gegenüber der diffusen weitgehend zu unterdrücken, denn nach Untersuchungsergebnissen von KORTÜM [73)] verfälscht die der diffusen Reflexion entgegengerichtete reguläre Reflexion die Remissionsspektren. Da das Verhältnis der beiden Reflexionsanteile sehr stark von der Korngröße und der Absorption des untersuchten Präparates abhängt, kann durch feines Zermahlen der zu messenden Proben bzw. durch Verdünnen der Präparate mit dem Weißstandard (MgO) der Anteil der regulären Reflexion auch in Bereichen stärkerer Absorption so weit eliminiert werden, daß er innerhalb der Meßgenauigkeit keine Rolle mehr spielt.

Für die diffuse Reflexion gilt die Beziehung von KUBELKA - MUNCK[74)]

$$F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2 R_\infty} = \frac{k}{S} = \frac{\varepsilon \cdot c}{S}$$

R_∞ = relatives Reflexionsvermögen bei unendlich großer Schichtdicke; $R_{Probe} / R_{Standard}$

k = Absorptionskoeffizient

S = Streukoeffizient

ε = molarer dekadischer Extinktionskoeffizient

c = molare Konzentration

$R_{Standard}$ wird bei Absorptionsmessungen gleich 100 gesetzt. Werden die aus den Messungen berechneten $\log F(R_\infty)$ - Werte als Funktion der Wellenlänge (bzw. der Wellenzahl) aufgetragen, so erhält man die sogenannte "wahre Farbkurve" des untersuchten Stoffes, die bis auf eine Parallelverschiebung in Ordinatenrichtung der wahren Absorptionskurve entspricht.

Die erste Analyse des Schwingungsspektrums des Wassers, von dem zahlreiche Linien schon von anderen Autoren gefunden wurden, stammt von MECKE[75].

LITERATURVERZEICHNIS

(1) H. KITTEL, "Pigmente", Wiss. Verlagsges. m.b.H., Stuttgart 1960, S. 248

(2) ROSSI, BARTON, U.S. Pat. 1196030 (Aug. 29, 1916)

(3) FLADMARK, U.S. Pat. 1288863 (Dez. 24, 1918)

(4) BLUMENFELD, U.S. Pat. 1504669 (Aug. 12, 1924)

(5) L. KAYSER, Z. anorg. allg. Chem., 138, 43 (1924)

(6) KOWALEWSKI, Z. anorg. allg. Chem., 23, 1 (1900)

(7) GOODWIN, Z. physik. Chem., 21, 1 (1896)

(8) MECKLENBURG, U.S. Pat. 1758528 (Mai 13, 1930)

(9) ASKENASY, HEISE, Z. anorg. allg. Chem., 196, 256-83 (1931)

(10) A.W. HIXSON, W.W. PLECHNER, Ind. engng. Chem., 25, 262-74 (1933)

(11) N. PARRAVANO, N. CAGLIOTTI, Gazz. chim. ital., 64, 429-50 (1934)

(12) A.W. HIXSON, R.E. FREDRICKSON, Ind. engng. Chem., 37, 678-84 (1945)

(13) A.W. HIXSON, J.D. STETKEWICZ, Ind. engng. Chem., 32, 1009-15 (1940)

(14) BLONDEL, Bull. Soc. chim. Paris (3), 21, 262 (1899)

(15) BRENEK, Z. anorg. allg. Chem., 80, 448 (1913)

(16) L. WÖHLER, K. FLICK, Chem. Ber., 67, 1679-83 (1934)

(17) O. GLEMSER, Angew. Chem., 73, 785 (1961)

(18) U. KÜHNHOLD, Dissertation FU Berlin 1962

(19) C. RENZ, Helv. Chim. Acta, 4, 961 (1921)

(20) H. KNOLL, U. KÜHNHOLD, Angew. Chem., 79, 998 (1967)

(21) H. KNOLL, R. FRYDRICH, U. KUHNHOLD, Naturwissenschaften 45, 262 (1958)

(22) A. GUTBIER et al., Z. anorg. allg. Chem., 162, 92 (1927)

(23) H. KUBELKA, Titanium S. 326, s. (25)

(24) P. TILLMANN, F. RASPE, Titanium S. 327, s. (25)

(25) J. BARKSDALE, Titanium, Its Occurence, Chemistry and Technology, The Ronald Press. Comp. New York 1949

(26) Loc. cit. (18), S. 8

(27) F. BISCHOFF, H. ADKINS, J. Am. chem. Soc., 46, 256 (1924)

(28) N.M. CULLINANE, J. appl. Chem., London, 1951, 405

(29) A.N. NESSMEJANOW, E.M. BRAININA, Doklady Akad. Nauk SSSR, 85, 571-73 (1952)

(30) L. KORFHAGE, Off. Digest Federat. Paint Varnish Product Clubs, 295, 504 (1949), U.S. Pat. 2511218 (1946), U.S. Pat. 2515389 (1950), s. auch (25)

(31) Loc. cit. (18), S. 10

(32) H. KNOLL, Naturwissenschaften 48, 601 (1961)

(33) W. BILTZ, LEHRER, Z. anorg. allg. Chem., 244, 300 (1940)

(34) CARNELLY, WALKER, J. chem. Soc., 53, 81 (1888)

(35) Loc. cit. (22), S. 87

(36) H.B. WEISER, W.O. MILLIGAN, J. physic. Chem., 38, 513 (1934)

(37) O. GLEMSER, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem., 45, 820 (1939)

(38) R. SCHWARZ, H. RICHTER, Ber. dtsch. chem. Ges., 62, 33 (1929)

(39) R. WILLSTÄTTER, H. KRAUT, Ber. dtsch. chem. Ges., 57, 1082 (1924)

(40) L. EBERT, Z. angew. Chem., 47, 305 (1934)

(41) H. KNOLL, U. KÜHNHOLD, Naturwissenschaften 44, 394 (1957)

(42) Loc. cit. (18), S. 20

(43) MERZ, J. prakt. Chem., 99, 157 (1866);
DEMOLY, Jahresber. S. 271 (1849); Ann., 72, 259 (1849)
ROSE, Ann., 53, 267 (1845);
TUTTSCHEW, Ann., 141, 111 (1867)

(44) A.M. BRUSILOWSKII, B.E. BOGULAWSKAJA, Trudy Inst. Lakov i Krasok 2, 23 (1939)

(45) J. VAN BEMMELEN, J. prakt. Chem., 46, 497 (1892)

(46) R. FRICKE, W. SCHRÖDER, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem., 52, 168 (1948)

(47) R. FRICKE, Kolloid-Z., 49, 229-43 (1929)

(48) R. BÜLL, Z. angew. Chem., 49, 145 (1936)

(49) G.F. HÜTTIG, S. MAGIERKIEWICZ, J. FICHMANN, Z. physik. Chem., 141, Abt. A, 1 (1929)

(50) O. GLEMSER, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem., 44, 341 (1938)

(51) O. GLEMSER, D.J. KROON, nicht veröffentlicht, vgl. O. GLEMSER, Z. anorg. allg. Chem., 306, 230 (1960)

(52) Loc. cit. (17), S. 803

(53) D.J.C. YATES, J. physic. Chem., 65, 746 (1961)

(54) K.E. LEWIS, G.D. PARFITT, Trans. Faraday Soc., 62, 204 (1966)

(55) E.R.S. WINTER, J. chem. Soc. London, 1950, 1170

(56) H.P. BOEHM, M. HERRMANN, Z. anorg. allg. Chem., 352, 156 (1967); Kolloid-Z., Z. Polymere 227, 23 (1968)

(57) Loc. cit. (18), S. 28

(58) F. FREUND, Angew. Chem., 77, 431 (1965)

(59) N.M. CULLINANE et al., J. Soc. chem. Ind (London), 69, 38 (1950), s. auch (28)

(60) M.R. HARRIS, G. WHITAKER, J. appl. Chem., 12, 490 (1962)

(61) ERDEY, PAULICK, Acta chim. Acad. Sci. hung., 7, 27 (1955)

(62) R. BRAUN, Diplomarbeit FU Berlin 1965

(63) A. SCHROEDER, Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem., 66, 493 (1928)

(64) A. SCHROEDER, Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem., 67, 485 (1928)

(65) O.F. BOLLNOW, Z. Physik 33, 741-59 (1925)

(66) J.A. HEDVALL, K.E. ZIMEN, Svensk. kem. Tidskr., 53, 1 (1941)

(67) Loc. cit. (18), S. 30

(68) H. KRIEGSMANN, K. LICHT, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem., 62, 1163-74 (1958)
C.G. BARRACLOUGH, D.L. BRADLEY, J. LEWIS, J.M. THOMAS, J. chem. Soc., 1961, 2601-5

(69) N.B. COLTHUP, L.H. DALY, S.E. WIBERLEY, "Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy", Academic Press, New York, London 1964

(70) M.R. HARRIS, G. WHITAKER, J. appl. Chem., 13, 348 (1963)

(71) G. KORTÜM, "Kolorimetrie, Photometrie und Spektrometrie", Springer-Verlag Berlin, Göttingen Heidelberg, 4. Aufl. 1964

(72) G. KORTUM, W. BRAUN, G. HERZOG, Angew. Chem., 75, 653 (1963)

(73) G. KORTUM, M. KORTUM-SEILER, Z. Naturforsch. 2 A, 652 (1947)

(74) P. KUBELKA, F. MUNCK, Z. techn. Physik, 12, 593 (1931)

(75) R. MECKE, Z. physik. Chem. B 16, 421 (1932)

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. K.F. Jahr und Herrn Dr. H. Knoll durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. K.F. Jahr möchte ich für die in jeder Hinsicht gewährte Unterstützung meinen aufrichtigen Dank aussprechen. Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. H. Knoll, der die Arbeit durch viele Anregungen und Diskussionen gefördert hat.

Frau Dr. I. Pernoll danke ich für ihre Beratung bei der Auswertung der Infrarotspektren, Fräulein L. Vehse für die Durchführung der MIR - Aufnahmen.

LEBENSLAUF

Am 15. März 1934 wurde ich, Erika Sickfeld geb. Heß, als Tochter des Lokomotivführers Erich Heß und seiner Ehefrau Klara geb. Poser in Zwickau geboren.

Von 1940 bis 1944 besuchte ich in Zwickau zunächst die Volksschule, dann bis zum Kriegsende die Clara-Schumann-Schule, anschließend bis zur Erlangung des Reifezeugnisses im Sommer 1952 die Käthe-Kollwitz-Oberschule.

Im September 1952 begann ich an der Karl-Marx-Universität in Leipzig das Chemiestudium, das ich nach einjähriger Unterbrechung zwecks Ablegung einer Zusatzprüfung zum Abitur in Westberlin an der Freien Universität Berlin im Oktober 1955 fortsetzte. Zwei Semester meines Studiums in Leipzig wurden mir aberkannt.

Im November 1959 legte ich die Diplom-Vorprüfung ab, im Dezember 1961 die Diplom-Hauptprüfung für Chemiker. Anschließend fertigte ich in der Zeit vom Januar 1962 bis Januar 1963 unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. P.W. Schenk meine Diplomarbeit über die "Darstellung von Imidosilikaten aus Lösungen in flüssigem Ammoniak" an. Im Januar 1964 begann ich die vorliegende Dissertation unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. K.F. Jahr und Herrn Dr. H. Knoll.

Seit Oktober 1965 bin ich mit dem Diplomchemiker Dr. Jürgen Sickfeld verheiratet.